T H E S E S présentées

pour l'obtention

du titre

de DOCTEUR de l'UNIVERSITE

de PARIS

(mention Sciences)

à

l'UNIVERSITE Pierre et Marie CURIE

par Madame Monique BLAIN

Sujet de la 1ère Thèse :

INTERPRETATION THEORIQUE DU MECANISME DE REACTION DE DIELS ALDER DANS LA SERIE DES DIENES 1 ET 2 SUBSTITUES ASYMETRIQUEMENT

Sujet de la 2ème Thèse :

STRUCTURE ET PROPRIETES ELECTRONIQUES DES CARBORANES

soutenues le 4 JUIN 1976 devant la Commission composée de :

Monsieur R. DAUDEL ..... Président
Monsieur S. CALIFANO ..... Examinateur
Monsieur G. MARTIN ..... "
Monsieur J.C. RICHER ..... "
Monsieur O. CHALVET ..... "
Madame S. ODIOT ..... "

T H E S E S présentées

pour l'obtention

du titre

de DOCTEUR de l'UNIVERSITE

de PARIS

(mention Sciences)

à

l'UNIVERSITE Pierre et Marie CURIE

par Madame Monique BLAIN

Sujet de la 1ère Thèse :

INTERPRETATION THEORIQUE DU MECANISME DE REACTION DE DIELS ALDER DANS LA SERIE DES DIENES 1 ET 2 SUBSTITUES ASYMETRIQUEMENT

Sujet de la 2ème Thèse :

STRUCTURE ET PROPRIETES ELECTRONIQUES DES CARBORANES

soutenues le 4 JUIN 1976 devant la Commission composée de :

Monsieur R. DAUDEL ..... Président
Monsieur S. CALIFANO ..... Examinateur
Monsieur G. MARTIN ..... "
Monsieur J.C. RICHER ..... "
Monsieur O. CHALVET ..... "
Madame S. ODIOT ..... "

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A MON MARI

A MA FILLE KARINE

ET A TOUS CEUX QUE J'AIME

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548104_0001

Ce travail a été effectué sous la direction de Madame Odiot, Maitre de Recherche au C.N.R.S.. Je suis heureuse de lui témoigner ma profonde gratitude pour le soin qu'elle a apporté à ma formation tout au long de cette recherche, pour la confiance qu'elle m'a accordée ainsi que pour l'aide et les conseils qu'elle n'a jamais cessé de me prodiguer.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Monsieur Chalvet, Directeur de Recherche au C.N.R.S. qui a bien voulu s'intéresser à mes travaux. Je ne saurais oublier les conseils efficaces qu'il m'a prodigués avec beaucoup d'obligeance sur les aspects théoriques de cette étude.

Que Monsieur le Professeur Daudel, Directeur du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse. Je le remercie tout particulièrement de m'avoir permis l'accès à son laboratoire avec tous les bénéfices matériels inhérents.

C'est pour moi un agréable devoir de remercier chaleureusement Monsieur le Professeur Martin, du Laboratoire de Chimie Organique Physique (Faculté des sciences de Nantes), qui a incité notre recherche fondée sur un travail expérimental effectué sous sa direction et a accepté de juger ce mémoire. Il m'a également toujours accueillie dans son laboratoire avec beaucoup de cordialité pour les discussions concernant mes travaux dans ce domaine.

Qu'il me soit également permis de remercier Monsieur le Professeur Califano pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour son chaleureux accueil dans son laboratoire de Florence, pour l'amabilité qu'il m'a toujours manifestée lorsque j'ai eu besoin de ses conseils et pour sa participation au jury.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur le Professeur Richer, du Département de Chimie de l'Université de Montréal, pour ses conseils et sa cordiale sollicitude à mon égard, ainsi que pour sa participation au jury.

J'ai été sensible à la bienveillance que Monsieur le Professeur Freymann et Madame Vincent, Directeur de Recherche m'ont toujours prodiguée. Qu'ils en soient remerciés.

Des discussions fructueuses avec mon camarade J.C. Gouesnard ont contribué à l'avancement de ce travail; je lui exprime toute ma gratitude.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Fliszar de l'Université de Montréal, pour son accueil dans son laboratoire et de m'avoir permis l'accès au centre de calcul.

Je réunis dans une même pensée amicale les techniciens du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, et ceux de l'équipe infrarouge du Département de Recherches Physiques, mesdemoiselles J. Le Gal la Salle, J. de Mondion, ainsi que Madame Mallecot, pour leur aide indispensable à l'impression de ce mémoire.

INTERPRETATION THEORIQUE DU MECANISME DE REACTION DE DIELS ALDER DANS LA SERIE DES DIENES 1 ET 2 SUBSTITUES ASYMETRIQUEMENT

INTRODUCTION

La réaction de Diels Alder est l'une des réactions de synthèse organique la plus étudiée depuis la première publication de Diels et Alder en 1928 (1). Néanmoins la recherche d'un mécanisme pour représenter la cycloaddition d'un système conjugué ou diène sur un diénophile est toujours d'actualité.

Outre l'intérêt de définir le schéma, pour ensuite maîtriser expérimentalement la réaction, une étude mettant en jeu l'analyse de corrélations entre structure électronique et réactivité, apporte de précieuses informations au chimiste intéressé par la théorie de l'état de transition(2) en réactivité chimique.

Quoique le processus de formation de liaisons trouve dans la réaction de Diels Alder un exemple relativement simple, deux tendances se dégagent dans l'étude de son mécanisme ; certains émettent l'hypothèse d'un mécanisme concerté où les deux nouvelles liaisons se forment simultanément, dans ce cas le complexe activé est symétrique ; d'autres postulent un mécanisme non concerté ou mécanisme diradicalaire puisqu'il est caractérisé par un intermédiaire diradical, dans ce cas le complexe activé est dissymétrique. Ce sont là deux points de vue bien différents. Notre objectif est de proposer une interprétation de la réaction de Diels Alder dans deux séries homogènes de molécules dièniques présentant une dissymétrie de substitution et tenter de montrer que les deux mécanismes précités sont envisageables et caractérisent chacun une série. Le choix de ces deux séries de diène ainsi que celui de la série

des diénophiles présentent l'avantage d'offrir une base de discussion précise des théories admises mettant en jeu les indices statiques d'une part, les indices dynamiques ou le chemin de réaction d'autre part.

Pour l'étude dynamique, nous n'avons pas fait appel à la théorie des collisions, conceptuellement très satisfaisante et certainement intéressante pour une théorie cinétique quantique de petits systèmes (H, H_2 [3]).

Nous admettrons avec Eyring[2] que la cinétique d'une réaction s'interprète selon l'hypothèse de l'existence d'un complexe intermédiaire, état des molécules en collision, en équilibre thermodynamique avec les produits initiaux de la réaction.

La nature de notre travail est essentiellement théorique et repose sur les résultats que donne la connaissance de la fonction d'onde des systèmes moléculaires examinés, calculée dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires, [combinaison linéaire d'orbitales atomiques (L.C.A.O.M.O.)] à l'aide des méthodes semi-empiriques et Ab initio. Ces méthodes impliquent toujours des approximations nécessaires au déroulement du calcul numérique. Elles donnent donc des nombres qui n'ont de signification qu'en valeur relative, et sont susceptibles de traduire une tendance phénoménologique quand on les compare entre eux au sein d'une même série de composés.

La théorie envisagée de la sorte, apporte un complément d'information aux données expérimentales à condition, en étroite collaboration avec l'expérimentateur, de disposer d'un ensemble homogène de résultats : les cas les plus favorables d'étude sont les réactifs ayant une structure (configuration et conformation pri-

viligiées). Les conditions expérimentales doivent être telles que l'état actuel de la théorie puisse les expliciter lorsqu'elles ne sont pas éliminées par l'objectif du travail (comparaison de résultats obtenus dans les mêmes conditions expérimentales par exemple).

Les conclusions que nous donnerons à ce travail résultent de notre collaboration avec G.J. Martin et J.P. Gouesnard du Laboratoire de Chimie Organique Physique de Nantes pour la partie expérimentale et les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble, à chaque étape de nos calculs ou lors de l'apport de nouvelles données expérimentales.

Notre mémoire est réparti en cinq chapitres et une conclusion.

- le premier rappelle succinctement quelques données fondamentales sur la réactivité chimique. Il met l'accent sur le lien entre grandeurs microscopiques que l'on calcule et grandeurs expérimentales macroscopiques que l'on mesure.

- le second est une présentation de la réaction de Diels Alder, des problèmes encore non résolus et des composés étudiés. Nous indiquerons aussi dans ce chapitre les données expérimentales de réactivité (constantes de vitesse, grandeurs thermodynamiques).

- dans le troisième chapitre on décrira et discutera les méthodes théoriques employées pour tenter d'expliciter le mécanisme de la réaction de Diels Alder : la théorie des perturbations utilisée pour traduire l'interaction lointaine des composés au début du chemin de réaction et la théorie des variations appliquée à la supermolécule dans les divers modèles d'état de transition. On y trouvera également une description rapide des méthodes de calcul de fonctions d'ondes moléculaires avec leur approximations ainsi qu'un

rappel des méthodes statistiques.

- Les quatrième et cinquième chapitres rassemblent respectivement nos résultats théoriques obtenus à l'aide des concepts statiques et dynamiques de la réactivité chimique.

Dans le quatrième chapitre on propose des corrélations entre, vitesse de réaction et indices statiques, caractéristiques de la structure électronique des composés en absence d'interaction. A l'aide de la théorie des perturbations, applicable à des interactions faibles entre molécules en début de réaction, nous préconisons des mécanismes réactionnels en relation avec des modèles susceptibles de décrire le complexe activé. Ces résultats sont analysés à la lumière de corrélations avec l'expérience déduites d'analyses statistiques. Les hypothèses que nous avançons sont critiquées en discutant l'erreur quadratique moyenne aux lois qui en découlent.

C'est dans le chapitre V que nous traiterons des modèles en interaction forte, par les méthodes variationnelles de la chimie théorique dans le cadre de méthodes semi-empiriques (C.N.D.O/2 et M.I.N.D.O/2 ; nous utiliserons les produits Butadiène-cis Ethylène comme supermolécule, suivant deux types de mécanisme de réaction : concerté (approche symétrique) et non concerté (approche dissymétrique).

Nous tenterons en conclusion de faire la synthèse prospective de nos interprétations pour ce cas particulier, avec celles de la littérature relative à la réaction de Diels Alder.

BIBLIOGRAPHIE

1 - O. DIELS, K. ALDER *Ann.* 460, 98 (1928)

2 - S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER, H. EYRING,
"The theory of Rate Processes" Chap.III,
Mc Graw Hill, New York (1941)

3 - M. KARPLUS, R.N. PORTER, R.D. SHARMA, *J. Chem. Phys.* 43,3259 (1965)

K. MOROKUMA, B.C. EU, M. KARPLUS, *J. Chem. Phys.* 51, 5193 (1969)

CHAPITRE I

VITESSE DE REACTION - THEORIE D'EYRING

INTRODUCTION

I.1 - CHEMIN REACTIONNEL

I.2 - RAPPELS PRELIMINAIRES

1.2.1. EXPRESSION DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE

1.2.2. RELATION ENTRE GRANDEURS MACROSCOPIQUES THERMODYNAMIQUES ΔG, ΔH, ET ΔS ET GRANDEURS MICROSCOPIQUES f ET $\Delta\varepsilon$.

I.3 - THEORIE D'EYRING DE L'ETAT DE TRANSITION

1.3.1. HYPOTHESE FONDAMENTALE

1.3.2. DEFINITION DE LA CONSTANTE DE VITESSE

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

VITESSE DE RÉACTION - THÉORIE D'EYRING[1]

INTRODUCTION

Le but essentiel de ce chapitre est de mettre en évidence les grandeurs théoriques que nous aurons à calculer et qui peuvent aisément être corrélées aux facteurs responsables de la plus ou moins grande réactivité d'un processus chimique, déterminés expérimentalement.

En chimie quantique on calcule les grandeurs à l'échelle moléculaire : domaine du microscopique, alors que les expérimentateurs recueillent les données dans le domaine du macroscopique.

Il nous faut donc faire le lien entre ces deux domaines, dans le cas de la réactivité chimique.

I.1 - CHEMIN REACTIONNEL

Une réaction est caractérisée par son "profil énergétique".

Si on approche deux molécules en suivant un chemin réactionnel, défini par une ou plusieurs coordonnées intermoléculaires, "un modèle de supermolécule"*, et que l'on porte en ordonnée l'énergie E du super système en fonction des dites coordonnées

* La supermolécule est le système global des deux molécules en intéraction forte

on obtient un profil énergétique dont un aspect est donné ci dessous (Figure I - 1),

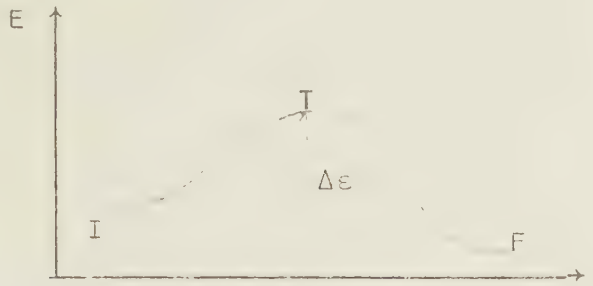


Figure I.1

où I,T, F représentent respectivement les états initial de transition et final. La réaction sera d'autant plus aisée que la barrière de potentiel $\Delta E = E_T - E_I$ est petite ; où E_T représente l'énergie de l'état de transition et E_I la somme des énergies des produits initiaux.

- Il s'ensuit que pour deux réactions voisines a et b (Figure I-2a) si $\Delta E_a > \Delta E_b$ la constante de vitesse de la réaction a sera inférieure à celle de b.

Figure I-2a

Dans ce cas particulier il est facile de voir que la pente à l'origine pourra être considérée comme constante de réaction, celle ayant la pente initiale la plus faible serait favorisée.

Tandis que si deux réactions a et b sont telles que

$\Delta\varepsilon_a < \Delta\varepsilon_b$ (Figure I - 2b), les indices statiques caractéristiques de la fente à l'origine ne peuvent être considérés comme constante de réaction.Il faudra donc dans ce cas tenir compte des ordres supérieurs de la théorie des perturbations.

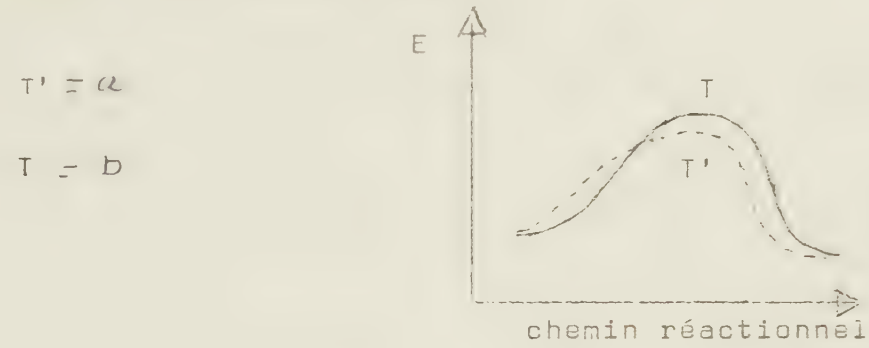


Figure I.2b

La théorie dynamique, indispensable complément de la théorie statique étudie donc la nature,et la structure du composé lié à l'état de transition et l'on conçoit l'importance du calcul de l'énergie associée, mais aussi la complexité de cette étude.

I.2 - RAPPELS PRELIMINAIRES

I.2.1. EXPRESSION DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE

Pour simplifier l'écriture nous considérons l'équilibre

$$A \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} B$$

où A, B, ne dépendent que des états initial et final, et K représente la constante d'équilibre entre les deux états.

En supposant que la loi d'action de masse s'applique

rigoureusement, on définit :

$K = \frac{[B]}{[A]}$ $[A]$ et $[B]$ sont respectivement les concentrations des produits A et B

Or, pour une population donnée, toutes les molécules ne sont pas dans le même état énergétique (sauf au zéro absolu).

Soit $N_{i(j)}$ le nombre de molécules des espèces (J = A ou B) de niveaux d'énergie $\varepsilon_{i(j)}$

On a, selon la statistique thermodynamique de Boltzmann :

$$N_{iA} = \rho_i \, e^{-\frac{\varepsilon_{iA}}{\chi T}}$$

$$N_{jB} = \rho_j \, e^{-\frac{\varepsilon_{jB}}{\chi T}}$$

- $\rho_{i(j)}$ est le facteur de dégénérescence ou nombre d'états, physiquement différents, possédant la même énergie

- χ est la constante de Boltzmann qui multipliée par le nombre d'Avogadro N donne la constante des gaz parfaits R .

K s'écrit alors

$$K = \frac{\sum_j N_{jB}}{\sum_i N_{iA}} = \frac{\sum_j \rho_j \, e^{-\frac{\varepsilon_{jB}}{\chi T}}}{\sum_i \rho_i \, e^{-\frac{\varepsilon_{iA}}{\chi T}}}$$

Si on prend comme références énergétiques l'énergie ε_{0A}, ε_{0B} des états fondamentaux de A et de B,

On peut écrire

$$K = \frac{\sum_j \rho_{jB} \, e^{-\frac{\varepsilon_{jB} - \varepsilon_{0B}}{\chi T}}}{\sum_i \rho_{iA} \, e^{-\frac{\varepsilon_{iA} - \varepsilon_{0A}}{\chi T}}} \; e^{-\frac{\varepsilon_{0B} - \varepsilon_{0A}}{\chi T}}$$

ou

$$K = \frac{f_B}{f_A} \; e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{\chi T}} \qquad (I-1)$$

- $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{OB} - \varepsilon_{OA}$ met en jeu les énergies des seuls états fondamentaux du stade final et du stade initial à l'échelle microscopique d'où l'intérêt de cette notation.

- f_A et f_B sont appelées fonctions de répartition; par simplification on notera : $f = \frac{f_B}{f_A}$

avec $$f_{A(B)} = \sum_{i(j)} \rho_{i(j)} \; e^{-\frac{\varepsilon_{i(j)A(B)} - \varepsilon_{OA(B)}}{\chi T}}$$

I.2.2. RELATION ENTRE GRANDEURS MACROSCOPIQUES THERMODYNAMIQUES ΔG, ΔH et ΔS ET GRANDEURS MICROSCOPIQUES f ET $\Delta\varepsilon$

Entre la constante d'équilibre K et la variation d'énergie libre ΔG associée à un équilibre

$$A + B \rightleftharpoons D + C$$

il existe une relation

$$\Delta G = - R T \; \text{Log } K$$

en reprenant la relation (I-1) et en la généralisant pour cet exemple précité on a

$$K = \frac{f_D \cdot f_C}{f_A \cdot f_B} \; e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{\chi T}}$$

avec $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_{OD} + \varepsilon_{OC}) - (\varepsilon_{OA} + \varepsilon_{OB})$

$$K = f \, e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{k T}}$$

d'où

$$\Delta G = -RT \ln f + N \Delta \varepsilon \qquad (I-2)$$

ΔH, variation d'enthalpie, est reliée à K par la formule de Vant'Hoff

$$\Delta H = R T^2 \frac{d(\ln K)}{d T}$$

d'où

$$\Delta H = R T^2 \frac{d(\ln f)}{d T} + N \Delta \varepsilon \qquad (I-3)$$

Quant à ΔS, variation d'entropie, elle est reliée à ΔG et ΔH selon :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

d'où

$$\Delta S = R \ln f + R T \frac{d(\ln f)}{d T} \qquad (I-4)$$

Ainsi les grandeurs thermodynamiques macroscopiques ΔG, ΔH et ΔS sont corrélées simplement aux grandeurs microscopiques f et $\Delta \varepsilon$ de la thermodynamique statistique.

I.3 - THEORIE D'EYRING DE L'ETAT DE TRANSITION

I.3.1. HYPOTHESE FONDAMENTALE

L'une des grandes théories des vitesses de réaction repose sur l'hypothèse de l'état de transition [2]. Cette théorie admet que le complexe intermédiaire, que forment les molécules en état de collision, passe par un état, dit de transition, en équilibre thermodynamique avec les produits initiaux de la réaction.

I.3.2. DEFINITION DE LA CONSTANTE DE VITESSE

Lorsque deux entités A et B réagissent pour former un produit AB

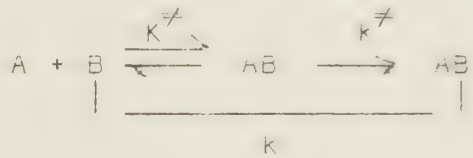
$$A + B \longrightarrow AB$$

on montre que la vitesse de réaction est proportionnelle aux produits des concentrations [A] et [B], avec un facteur de proportionnalité k, appelé constante de vitesse

$$v = k[A][B] \qquad (I\text{-}5)$$

C'est cette constante que l'on mesure pour être comparée à des grandeurs microscopiques.

L'hypothèse d'Eyring[2] de l'état de transition suppose que le produit final est atteint par l'intermédiaire d'un complexe intermédiaireintermédiaire ou complexe activé $AB^{\neq}$ en équilibre thermodynamique avec les produits initiaux



$K^{\neq}$ est la constante d'équilibre et $k^{\neq}$ la constante de vitesse de décomposition du complexe intermédiaire vers les produits finals de la réaction. Notons que l'on suppose que $AB^{\neq}$ n'est pas en équilibre thermodynamique avec le composé final (processus irréversible au début de la réaction.

Comme

$$K^{\neq} = \frac{[AB]^{\neq}}{[A][B]}$$

on a $v = k^{\neq} K^{\neq} [A][B]$ d'où

par identification avec (I-5) on a :

$$k = k^{\neq} K^{\neq}$$

et en utilisant l'expression (I-1) pour la constante d'équilibre $K^{\neq}$

$$K^{\neq} = f\, e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{\chi T}} = \frac{f_{AB}^{\neq}}{f_A f_B}\, e^{-\frac{\Delta\varepsilon^{\neq}}{\chi T}}$$

Il vient

$$k = k^{\neq} \frac{f_{AB}^{\neq}}{f_A f_B}\, \varepsilon^{-\frac{\Delta\varepsilon^{\neq}}{\chi T}} \qquad (I - 6)$$

Pour que la réaction se fasse, il faut, en mécanique classique, que les composés A et B, aient une énergie au moins égale à la hauteur de la barrière de potentiel $\Delta\varepsilon^{\neq}$. D'un point de vue quantique, on tient compte de l'effet tunnel.

On montre alors[3] que l'expression classique (I - 6) est remplacée par l'expression

$$k = \eta \frac{\chi T}{h} \frac{f_{AB}^{\neq}}{f_A f_B}\, e^{-\frac{\Delta\varepsilon^{\neq}}{\chi T}} \qquad (I - 7)$$

$k^{\neq}$ devient quantifiée, égale à $\frac{\chi T}{h}$ et η est un coefficient de transmission. η traduit l'existence d'une probabilité non nulle pour que le système sur le chemin $A + B \rightarrow AB^{\neq}$ revienne en arrière. Il exprime le rapport du nombre de passages efficaces au nombre total de passages.

Or si l'on reprend l'expression de la loi expérimentale d'Arrhénius

ou $$k = A e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

A étant le facteur de fréquence

Ea l'énergie d'activation

On constate qu'il s'établit une relation entre $\Delta\varepsilon^{\neq}$ calculée théoriquement et Ea mesurée.

La barrière de potentiel $\Delta\varepsilon$ constitue un terme important de l'énergie d'activation Ea, mais en toute rigueur il n'y a pas d'identité entre ces grandeurs car Ea est une grandeur fonction de la température T alors que $\Delta\varepsilon$ est une grandeur qui est indépendante de T.

BIBLIOGRAPHIE

1 - R. DAUDEL, *Théorie quantique de la réactivité chimique* Gauthier Villars, Paris (1967)

2 - S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER, H. EYRING
The theory of Rate Processes, Mc Graw Hill (1941)

3 - EYRING, WALTER, KIMBALL, *Quantum chemistry, p. 299 et suivantes*

CHAPITRE II

REACTION DE DIELS ALDER - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1 - LA REACTION DE DIELS ALDER. PROBLEMES POSES

II.2 - LES MECANISMES DE LA REACTION DE DIELS ALDER.

II.2.1. EXPERIENCE

II.2.2. HYPOTHESE THEORIQUE

II.3 - SERIE ETUDIEE. RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.3.1. PRESENTATION DES DONNEES

II.3.2. ANALYSE DES RESULTATS

a) Régiosélectivité
b) Stéréosélectivité
c) Effet des substituants sur la réactivité

II.3.3. TECHNIQUE EXPERIMENTALE

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE II

RÉACTION DE DIELS ALDER - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

II.1 - LA REACTION DE DIELS ALDER. PROBLEMES POSES.

La réaction de Diels Alder est une cycloaddition d'un diène conjugué et d'un diénophile de squelette éthylénique ou acétylénique. On l'appelle cycloaddition 4+2 en raison des quatre électrons Π en provenance du diène et de deux électrons Π d'une double ou d'une triple liaison du diénophile mis en jeu dans le processus réactionnel.

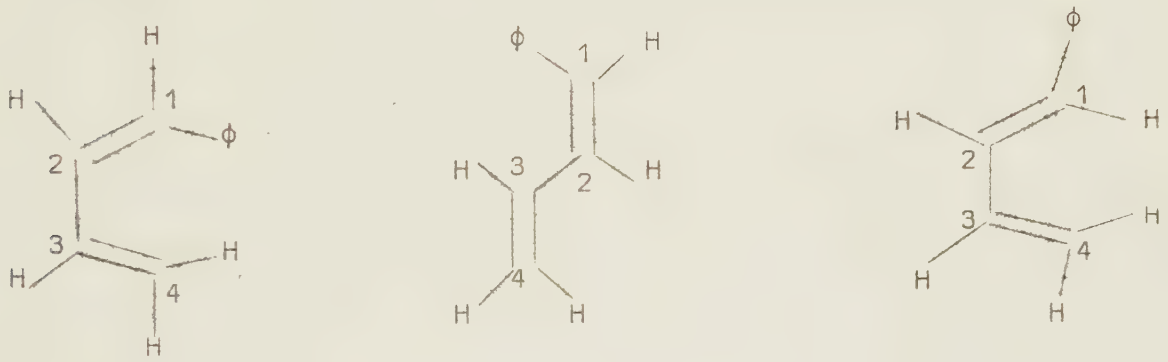
Dans l'exemple le plus simple le butadiene réagit avec l'éthylène pour former le cyclohexène (figure II-1)

Figure II-1

Dans cette réaction l'équilibre s-trans/s-cis est certainement en faveur du conformère s-cis avant la cycloadditio [1,2].

Il a été mis en évidence une diminution de la réactivité de diènes substitués due à l'encombrement stérique des substituants et notamment à la nature de la configuration Z ou E des réactifs (3,4).

Ainsi le phényl-1 butadiène-1-3(Z) (Ia et Ib) donne un rendement d'addition avec l'anhydride maléique de 4,3 à 5,2 % contre 100 % pour le composé trans(II) (Figure II-2)



Ia
Z s-cis

Ib
Z s-trans

II
E s-cis

Figure II-2

Nous considérerons par la suite que le diène réagit dans la conformation s-cis, ce qui implique que l'équilibre s-trans/s-cis s'établit rapidement comme cela est le cas expérimentalement.

Il est donc bien établi que la réaction de Diels Alder dépend des conditions chimiques et stéréochimiques liées à la structure électronique et à l'encombrement stérique des composés. Ces facteurs règlent respectivement.

- La régiosélectivité de la réaction [5-20] (pourcentage d'isomères structuraux formés).
- La vitesse de réaction, fonction des pouvoirs électrodonneur ou électroaccepteur des substituants sur le diène ou

sur le diénophile (plus ou moins grande habilité à donner des complexes par transfert de charge par exemple)[1,8,9,26-33]

- La stéréosélectivité (cis-trans ou endo-exo)[34-42]
- Le rôle de la catalyse par les acides de Lewis à l'égard de : la réactivité et de la régiosélectivité[43-45]

Il faut noter que les considérations des orbitales de symétrie (règles de Woodward-Hoffmann) permettent de prévoir la stéréochimie des réactions électrocycliques.

Du point de vue de la chimie théorique, la manière selon laquelle ces facteurs interviennent, doit être abordée de deux façons complémentaires, en examinant leur influence en début de réaction (figure I-2a, chapitre I), et sur la barrière de potentiel $\Delta\varepsilon$.

Dans le premier cas, l'interaction est faible et l'application de la théorie des perturbations fait apparaître des indices statiques du diène et du diénophile pris isolément et susceptibles de caractériser la réaction pour une valeur donnée de la (des) coordonnée (s) du chemin de réaction.

Dans le second, le choix d'un modèle géométrique pour représenter l'état de transition et calculer son énergie est fondamental. On en recherche la forme, guidé le plus souvent par l'intuition ; les résultats donnés par les indices statiques et la connaissance acquise lors de l'étude d'autres réactions similaires sont des aides précieuses. On fait alors appel au modèle de la supermolécule (le diène et le diénophile sont en interaction forte) et aux méthodes variationnelles de la chimie théorique.

Ainsi la chimie théorique apporte-t-elle sa contribution à l'interprétation et à la recherche de chemin de réaction possibles.

II.2 - LES MECANISMES DE LA REACTION DE DIELS ALDER.

Quoique le processus de formation de liaisons trouve dans la réaction de Diels Alder un exemple relativement simple, deux tendances se dégagent dans l'étude de son mécanisme.

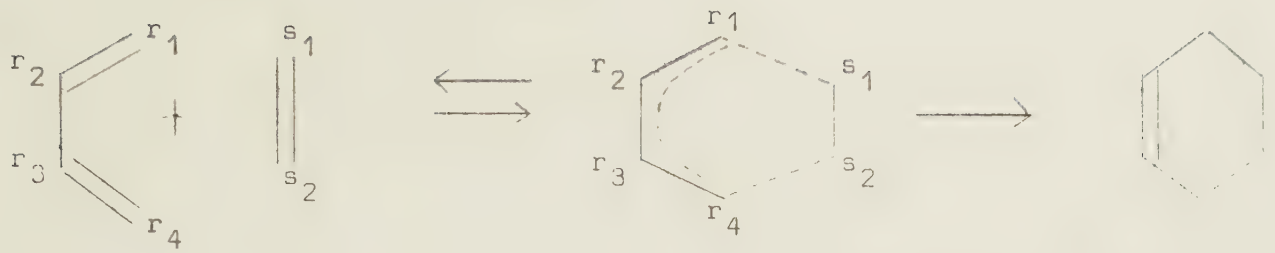
Certains chercheurs émettent l'hypothèse d'une réaction concertée où les deux nouvelles liaisons se forment simultanément; d'autres postulent pour un mécanisme non concerté en deux temps où l'une des liaisons se forme avant l'autre, la plus lente réglant la vitesse, la seconde la réaction.*

Donc deux voies d'interprétation très fortement défendues pour une même réaction; dans le premier cas, le complexe activé est symétrique singulet, dans le second, il est dissymétrique et se présente comme un biradicaloïde (Figure II-3).

Ce sont là des vues bien différentes qui trouvent chacune leurs partisans tant chez les expérimentateurs que chez les théoriciens.

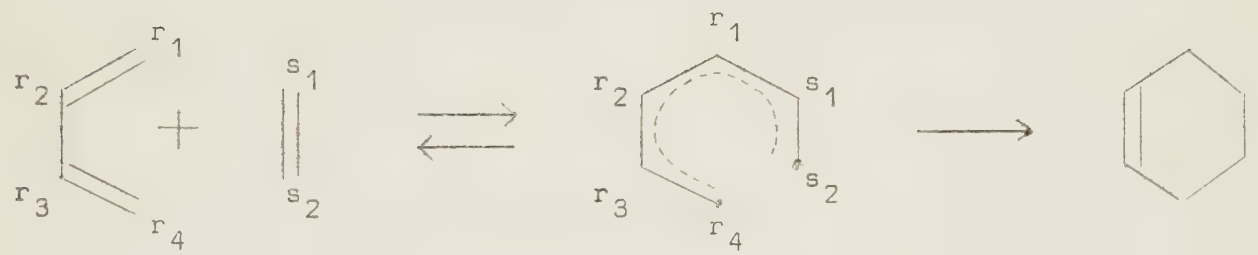
---

*Dans ce cas, la vitesse de réaction est régie par celle de la formation du radical, parce qu'une réaction radicalaire est toujours très rapide.



Diène Diénophile complexe activé Etat final

Mécanisme concerté



Diène Diénophile complexe activé Etat final

Mécanisme non concerté

Figure II-3

II.2.1. EXPERIENCE (5)

L'hypothèse du mécanisme en un temps est étayée par les résultats des recherches de stéréochimie d'Alder[46], les études cinétiques et thermodynamiques de Wassermann[47].

L'analyse systématique des effets de substituants portés par les centres réactifs est, par contre, en faveur d'un mécanisme en deux temps[48].

Récemment, Mc Cabe et Eckert[49] ont souligné l'importance du rôle de la technique cinétique à haute pression dans l'étude des états de transition de la réaction de type Diels Alder. Tout en maintenant une certaine réserve vis à vis d'une généralisation de leurs résultats à toutes les réactions de Diels Alder, ils défendent le mécanisme concerté.

II.2.2. HYPOTHESE THEORIQUE

Salem[50], dans une étude Ab Initic du chemin de réaction de l'éthylène et du butadiène semble réconcilier, dans ce cas particulier, les deux points de vue : conclusions expérimentales en faveur d'un mécanisme concerté de Woodward Hoffmann[51], et théoriques de Dewar[52], sur un mécanisme non concerté.

En admettant avec Salem une réaction concertée pour la cycloaddition de l'éthylène sur le butadiène, réactifs symétriques, on peut se demander s'il en est ou non de même pour des réactifs substitués; dans ce cas, les données expérimentales seraient en faveur d'un mécanisme en deux temps.[48]

Jusqu'à maintenant, aucune étude systématique, à la fois expérimentale et théorique de l'état de transition, n'a été menée pour des composés à chaine dissymétrique. C'est pourquoi nous avons choisi de nous intéresser à la série de diènes et diénophiles suivante.

II.3 - SERIE ETUDIEE. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

II.3.1. PRESENTATION DES DONNEES

Les résultats expérimentaux obtenus par MM. J.P.Gouesnard et G.J.Martin [53,54,55,56] sont rassemblés dans les tableaux II.1 à 4.

- Les tableaux 1 et 2 présentent les différents produits préparés pour notre étude.

1 - Les deux séries de diènes étudiés diffèrent l'une de l'autre par le site de substitution du groupe fonctionnel X .

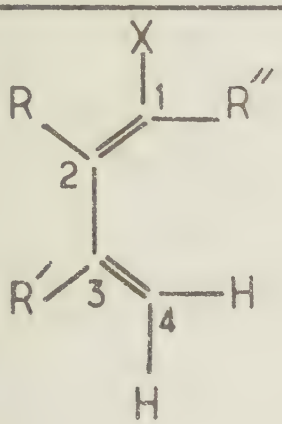
- Nous avons noté diène 1 tous les butadiène-cis, substitués par le groupe fonctionnel en $\mathcal{R}_1$, et diène 2 tous ceux substitués en $\mathcal{R}_2$.

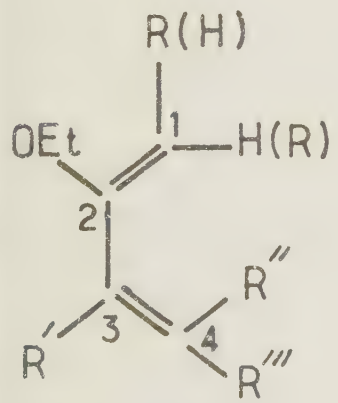
Les diènes 1 peuvent être substitués en $\mathcal{R}_1$ par des groupes fonctionnels de type ethoxyle, acetoxyle ou ethylthio; et en R, R', R" par 0, 1 ou 2 méthyles.

Les diènes 2 sont substitués en $\mathcal{R}_2$ par un groupe ethoxyl et en R, R', R", R"' par 0, 1 ou 2 méthyles.

2 - La série des diénophiles substitués en X' par un groupe aldéhyde, acide, cétone, ester, nitrile et en R et R' par des méthyles.

TABLEAU II - 1

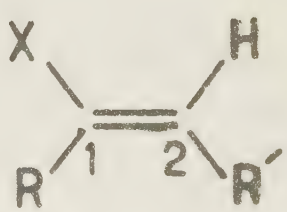
Formule	Substituants X, R, R′							
$CH_2^{4}=C(R')^{3}-C(R)^{2}=CH^{1}-X$	a_1	b_1	c_1	d_1	e_1	f_1	g_1	h_1
 X	OEt	OEt	OEt	OEt	SEt	O-C(=O)-CH_3	OEt	OEt
R	H	H	CH_3	CH_3	H	H	H	H
R′	H	CH_3	H	CH_3	CH_3	H	H	CH_3
R″	H	H	H	H	H	H	CH_3	CH_3

Formule	Substituants R, R′, R″					
$R''-CR'''^{4}=C(R')^{3}-C(OEt)^{2}=CH^{1}-R$	a_2	b_2	c_2	d_2	e_2	f_2
 R	H	H	H	CH_3	CH_3	H
R′	H	H	CH_3	H	H	H
R″	H	CH_3	H	H	CH_3	CH_3
R‴	H	H	H	H	H	CH_3

Description et nomenclature des différents produits étudiés dans la série des diènes 1 et diènes 2.

TABLEAU II-2

Formule	Substituants X', R, R'			
$R'^{2}CH=^{1}C(R)X'$	a	b	c	d
X'	CHO	CHO	CHO	CHO
R	H	CH_3	H	CH_3
R'	H	H	CH_3	CH_3
X'	COOH	COOH		
R	H	CH_3		
R'	H	H		
X'	$COCH_3$	$COCH_3$	$COCH_3$	$COCH_3$
R	H	CH_3	H	CH_3
R'	H	H	CH_3	CH_3
X'	$COOCH_3$	$COOCH_3$		
R	H	CH_3		
R'	H	H		
X'	CN	CN		
R	H	CH_3		
R'	H	H		



Description et nomenclature des divers diènophiles étudiés

- Dans le tableau 3 sont rassemblées les constantes de vitesse k, les énergies d'activation E_a et entropie d'activation $\Delta S^{\neq}$ correspondantes, pour la réaction d'addition de divers dienophiles avec l'ethoxy 1 butadiene 1-3.

- Dans le tableau 4 sont résumées les données expérimentales pour la réaction d'addition des dienes 1 et 2 avec l'acroléine : les constantes de vitesse données par ordre décroissant pour chaque série de dienes, ainsi que l'énergie d'activation E_a correspondante, le facteur de fréquence A et les entropies d'activation $\Delta S^{\neq}$.

Il a été constaté expérimentalement que seuls les isomères trans (E) dans la conformation s-cis du diène peuvent réagir. Dans les conditions opératoires utilisées les isomères (Z) encombrés stériquement ne donnent pas de réaction; par ailleurs, on peut remarquer que pour les composés g_1, h_1 et f_2 (tableau II-1) la réaction ne peut se faire par suite de l'encombrement stérique de l'une ou l'autre extrémité de la chaîne inhibant fortement la formation préalable de la conformation s-cis.

II.3.2. ANALYSE DES RESULTATS

a) Régiosélectivité

L'analyse du mélange réactionnel montre que seuls les produits ortho et para sont issus exclusivement des deux isomères de position des dienes 1 et 2 respectivement selon le schéma de la figure II-4.

La régiosélectivité de la réaction est donc ici bien établie car les produits obtenus sont fonction de la position du groupe fonctionnel X dans le diène.

TABLEAU II-3

Diénophile	$10^6 k$ $l\ mole^{-1} s^{-1}$	E_a Kcal/mole	$\Delta S^{\neq}$ en u.e
2' 1' X			
$CH_2 = CH - CHO$	107.3	12.4	- 40
$CH_2 = CH - COOH$	44.5	10.6	- 47
$CH_2 = CH - COCH_3$	26.	10.9	- 47
$CH_2 = C(CH_3) - CHO$	8.7		
$CH_2 = CH - COOCH_3$	4.6		
$CH_2 = CH - C \equiv N$	4.	15.4	- 40
$CH_2 = C(CH_3) - COOH$	2.2		
$CH_2 = C(CH_3) - COCH_3$	2.	14.0	- 43
$CH_3CH = CH - CHO$	0.53	17.6	- 35
$CH_3CH = CH - COCH_3$	0.33		
$CH_2 = C(CH_3) - C \equiv N$	0.28		
$CH_2 = C(CH_3) - COOCH_3$	0.25		
$CH_3CH = C(CH_3) - CHO$	0.042	15.3	- 47
$(CH_3)_2C = CH - COCH_3$	0.015		

- Constantes de vitesse k(65°) Energies d'activation et entropies d'activation $\Delta S^{\neq}$ dans la réaction d'addition des diénophiles avec l'éthoxy-1- butadiène.

TABLEAU II-4

Diène 1	$10^6 k$ l mole^{-1}s^{-1}	E_a Kcal.mole^{-1}	$\log_{10} A$	$\Delta S^{\neq}$ en u e
$CH_2 = C(CH_3) - C(CH_3)CHOEt$ d_1	464.2	12.6	4.6	-38.5
$CH_2 = C(CH_3) - CH = CHOEt$ b_1	408.6	12.8	4.7	-38.
$CH_2 = CH - CH = CHOEt$ a_1	107.3	12.8	4.1	-40.
$CH_2 = CH-C(CH_3)= CHOEt$ c_1	99.	12.4	3.8	-42.
$CH_3CH = CH - CH = CHSEt$ e_1	97.3	15.	5.45	-35.
$CH_2 = CH - CH = CH-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ f_1	9.9	15.2	4.84	-38.5
Diène 2				
$CH_3CH = CH - C(OEt) = CH(CH_3)$ e_2	272.4	11.5	3.6	-41.
$CH_2 = CH - C(OEt) = CH(CH_3)$ d_2	57.5	11.	2.7	-48.
$CH_3CH = CH - C(OEt) = CH_2$ b_2	52.	13.5	4.3	-40.
$CH_2 = C(CH_3) -C(OEt) = CH_2$ c_2	12.8	11.9	2.6	-47.5
$CH_2 = CH - C(OEt) = CH_2$ a_2	9.78	12.4	2.8	-47.

- Constantes de vitesse k (65°), énergie d'activation E_a et facteurs de fréquence A, et entropie d'activation $\Delta S^{\neq}$ dans la réaction d'addition des diènes 1 et 2 avec l'acroléine.

Dièmes	Diénophiles	Produits finals

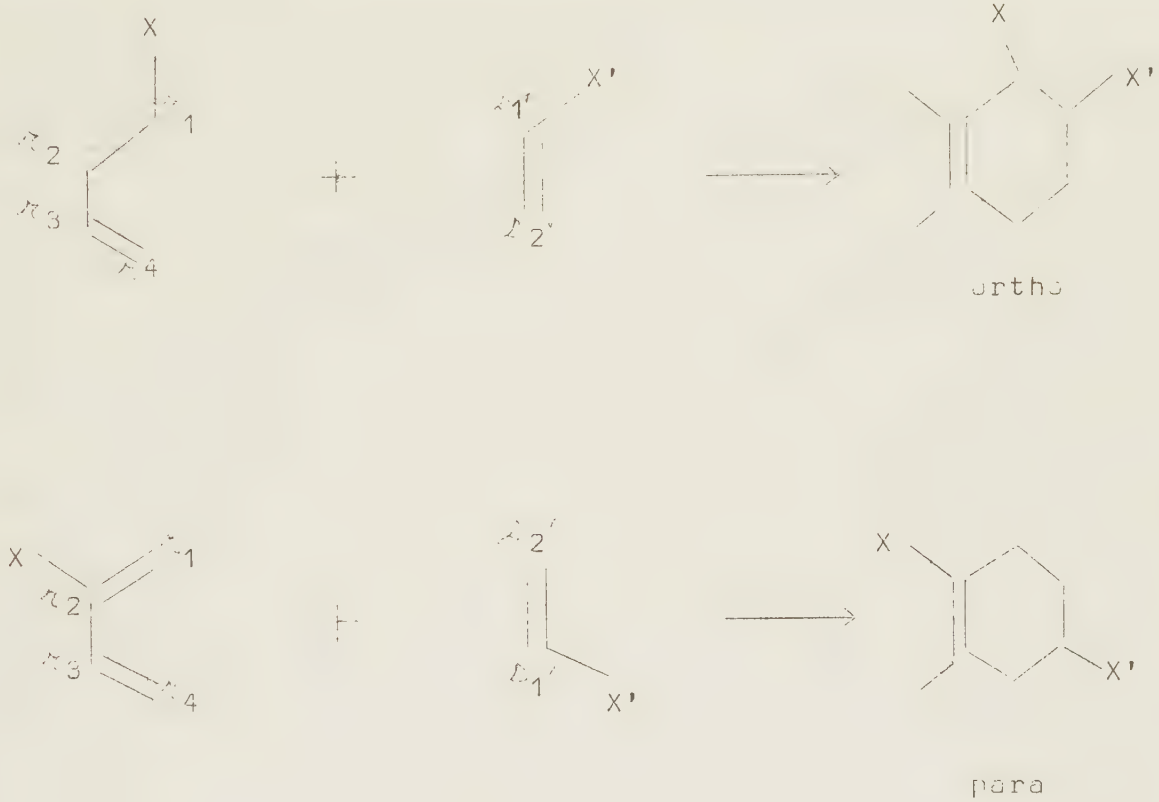


Schéma des produits initiaux et finals lors de la réaction des Ethoxy-1 ou 2 dièmes avec les diénophiles.

Figure II-4

b) Stéréosélectivité

Par une étude des spectres R.M.N. à 250 M Hz du formyl-1 ethoxy-2 cyclohexène-3, la présence de deux isomères a été mise en évidence sans ambiguïté. Lors de la réaction des diènes 1 ou 2 avec l'acroléine, il a été noté la formation de deux adduits stéréoisomères, 80 % cis - 20 % trans (Tableau II-5). La proportion de ces deux isomères ne varie pas, quel que soit le degré d'avancement de la réaction et la température employée, ce qui permet de supposer que cette addition est sous contrôle cinétique. Or la règle d'Alder indique qu'à une disposition "endo" des deux réactifs correspond un produit prépondérant de structure cis[62,63,64]

Ce comportement vérifié dans le cas de l'aminobutadiène 1f (Tableau II-6)[65] est corroboré par l'analyse des composés obtenus. Les ethoxy-tetrahydrobenzaldéhydes 1 et 3 (Tableau II-6) possèdent vraisemblablement la conformation demi chaise et chaque diastéréo-isomère est en fait en équilibre conformationnel axial a ou équatorial e (pour les groupements X et CHO) :

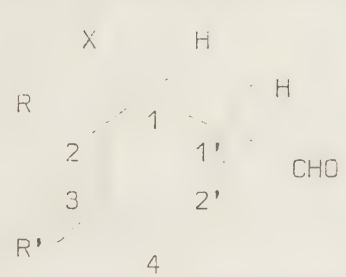
a a ⇌ e e pour le trans et

e a ⇌ a e pour le cis.

Ainsi la régiospécificité et le principe d'addition""endo-cis" laissent supposer l'existence d'un état de transition fortement ordonné avant la formation des liaisons σ . Les valeurs des entropies d'activation qui renseignent sur l'état de transitions[9,66] sont très négatives ($-47 < \Delta S^{\neq} < -35$ u e). Ce comportement est en faveur d'un mécanisme concerté. Le tableau II-3 rassemble les constantes de vitesse de réaction k (65°), les énergies d'activa-

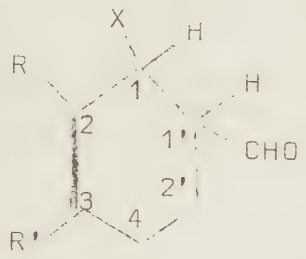
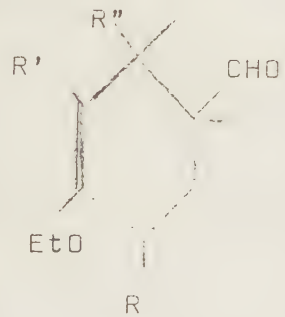
TABLEAU II-5

Composé	% cis	% trans
2 a_1	80	20
2 b_1	80	20
2 c_1	85	15
2 d_1	80	20
2 e_1	90	10
2 f_1	100	0
2 g_1	80	20

Formule	Substituants X, R, R'						
position de X	a	b	c	d	e	f	g
	X OEt	OEt	OEt	OEt	SEt	N(Et)(Et)	O-C(=O)-CH_3
	R H	H	CH_3	CH_3	H	H	H
	R' H	CH_3	H	CH_3	CH_3	H	H

- *Pourcentage de formation de deux adduits stéréoisomeres lors de la réaction des ethoxy-1 diènes sur l'acroléine* (pour obtenir la formule des composés, se reporter à la nomenclature du second tableau)

TABLEAU II-6

produits	position de X	Substituants X, R, R', R"						
	1	a	b	c	d	e	f	g
X		OEt	OEt	OEt	OEt	SEt	$N(Et)_2$	$O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$
R		H	H	CH_3	CH_3	H	H	H
R'		H	CH_3	H	CH_3	CH_3	H	H
	3	a	b	c	d	e		
R								
R		H	H	H	CH_3	CH_3		
R'		H	H	CH_3	H	H		
R"		H	CH_3	H	H	CH_3		

- Nomenclature des adduits 1 et 3 (Ethoxy-tetrahydrobenzaldéhydes)

c) Effet des substituants sur la réactivité

Substitution sur la chaîne diènique

. Influence du site de substitution du groupe fonctionnel

Si l'on compare les constantes de vitesses k mesurées dans la série des diènes 1 et 2 vis à vis d'un même réactif, l'acroléine ; on constate une diminution de ces constantes très significative (Tableau II - 7), lorsque l'on passe de la réaction des diènes 1 à celle des diènes 2, pour des composés ayant le même nombre et la même nature d'atomes mis en jeu ($a_1 \rightarrow a_2$, $b_1 \rightarrow b_2$ $c_1 \rightarrow c_2$) ; par contre, leurs énergies d'activation E_a sont du même ordre de grandeur.

. Influence de l'hétéroatome

Les composés a_1 et f_1 peuvent être comparés entre eux ainsi que b_1 et e_1. On constate alors sur le tableau II-8 que les vitesses de réaction se classent comme suit : O > S et OEt > acetoxy ; on pourrait, à la suite de ces résultats penser à un effet donneur plus important du substituant oxygéné (celui-ci ayant une vitesse plus grande).

Dans ces deux comparaisons de l'influence du substituant sur k il faut aussi noter (Tableau II-8) l'augmentation très nette de l'énergie d'activation E_a lorsque la vitesse diminue.

TABLEAU II-7

	$k\ 10^6$ l/mol.sec	E_a Kcal./mole	$\log_{10} A$	$\Delta S^{\neq}$ en u.e.
a_1	107.3	12.8	4.1	-40.
b_1	408.6	12.8	4.7	-38.
c_1	99.	12.4	3.8	-42.
d_1	464.2	12.6	4.6	-38.5
e_1	97.3	15.	5.45	-35.
f_1	9.9	15.2	4.84	-38.5
a_2	3.78	12.4	2.8	-47.
b_2	52.	13.5	4.3	-40.
c_2	12.8	11.9	2.6	-47.5
d_2	57.5	11.	2.7	-48.
e_2	272.4	11.5	3.6	-41.

- *Constantes de vitesse (65°), Energies d'activation E_a, Facteurs de fréquence et entropies d'activation $\Delta S^{\neq}$ dans la réaction d'addition de l'acroléine sur les diènes fonctionnels 1 et 2.*

TABLEAU II-8

Composés		$10^6 k$ $l\ mole^{-1} s^{-1}$	E_a Kcal/mole	$\log_{10} A$	$\Delta S^{\neq}$ en u.e.
{ a_1	(CEt)	107.3	12.8	4.1	-40.
{ f_1	(O - AC)	9.9	15.2	4.84	-38.5
{ b_1	(O)	408.6	12.8	4.7	-38.
{ s_1	(S)	97.3	15.	5.45	-35

- *Effet de l'hétéroatome dans la série des diènes 1 sur k et E_a.*

. Influence du méthyle

L'examen du tableau II-9 appelle les remarques suivantes :

- l'effet du méthyle dépend de son effet électro donneur et de sa position, et l'effet observé dans les diènes 1 est différent de celui que l'on a dans les diènes 2.
- la bisubstitution (composés d_1 et e_2) exalte la réactivité et son effet est supérieur à celui que donnerait une loi d'addivité.
- enfin l'encombrement stérique dû à la disubstitution en bout de chaine est très significatif puisque la réaction d'addition ne se fait pas. On pourrait donc penser que l'encombrement stérique favorise la conformation s-trans du diène dans l'équilibre s-cis/s-trans.

Substitution sur la chaine du diénophile

. Influence du groupe fonctionnel

L'influence du groupement fonctionnel X' est très nette (Tableau II-10) dans la série des diénophiles; les vitesses se classent parallèlement à l'énergie d'activation E_a comme suit :

$$CHO > COOH > COCH_3 > COOCH_3 > CN$$

ce qui fait penser à un effet électro attracteur du groupe fonctionnel X' classé dans cet ordre.

Contrairement à ce que l'on constate habituellement, les énergies d'activation E_a diminuent en même temps que les vitesses; (sauf pour le groupe fonctionnel CN) ; ceci montre bien la différence entre l'énergie d'activation E_a, grandeur qui tient compte de la température et la barrière de potentiel $\Delta\varepsilon$ qui en est indépendante.

TABLEAU II-9

	CH_2 = C(R) - C (R') = CHOEt	$10^6 k$ l mole^{-1}s^{-1}	E_a Kcal mol^{-1}	$\Delta S^{\neq}$ en u.e.
a_1	H H	107.3	12.8	-40.
c_1	H CH_3	99.	12.4	-42.
b_1	CH_3 H	408.6	12.8	-38.
d_1	CH_3 CH_3	464.2	12.6	-38.5
	H H CH_3	pas de réaction		
	C(R) = C(R') - C(OEt) = C(R")			
a_2	H H H	9.78	12.4	-47.
c_2	H CH_3 H	12.8	11.9	-47.5
b_2	CH_3 H H	52.	13.5	-40.
d_2	H H CH_3	57.5	11.	-48.
e_2	CH_3 H CH_3	272.4	11.5	-41.
	$(CH_3)_2$ H H	pas de réaction		

- Effet du méthyle dans la série des diènes

TABLEAU II-10

Diénophile	$10^6 k$ l mole^{-1}s^{-1}	E_a Kcal mole^{-1}	$\Delta g^{\neq}$ en u.e.
$CH_2 = CH - CHO$	107.3	12.8	-40.
$CH_2 = CH - COOH$	44.5	10.6	-47.
$CH_2 = CH - COCH_3$	26.	10.9	-47.
$CH_2 = CH - COOCH_3$	4.60		
$CH_2 = CH - CN$	4.00	15.4	-40.

- *Substitution acrylique dans la série des diénophiles*

k = constante de vitesse à 65°

E_a = énergie d'activation

$\Delta S^{\neq}$ = entropie d'activation

. Influence du méthyle

L'effet électro donneur du méthyle dans les dérivés acryliques qui va à l'encontre du rôle électro accepteur du diénophile est bien mis en évidence dans le tableau II-11.

On remarque sur la valeur de Δ Log k que la vitesse de réaction décroit dans un même rapport dans chacun des cinq groupes fonctionnels X' pour un site donné, l'effet est presque doublé pour le site 2 par rapport au site 1 et il est additif.

Les observations que l'on peut faire après examen des tableaux II-4 et II-11 sont les suivantes :

- lorsque dans la série des diènes 1 et 2 il y a substitution par un groupe méthyle en r_2, r_3 ou r_4 la vitesse de la réaction est plus ou moins favorisée ; au contraire si la substitution a a lieu en bout de chaîne par deux méthyles, la réaction est arrêtée et ne se fait pas,

- dans la série des diénophiles, la présence d'un méthyle en s_1' diminue la vitesse (2) d'un facteur 10, la position d'un méthyle en s_2' la diminue d'un facteur 200 (3), la substitution en s_1, et s_2, la diminue d'un facteur 2600 (4) ; et contrairement aux diènes la disubstitution en bout de chaîne n'arrête pas la réaction (10). (Ici l'encombrement stérique a moins d'importance)

CONCLUSION

En conclusion, les résultats obtenus dans les séries des diènes 1 et 2 et de dièNophiles, choisies pour notre étude théorique, posent les problèmes généraux que l'on rencontre dans la réaction de Diels Alder :

- Régiosélectivité,

TABLEAU II-11

	Diénophile	10^6. k l mole^{-1}s^{-1}	log k	Δ log k
	(2') (1') X			
1	CH_2 = CH - CHO	107.30	4.03	
2	CH_3	8.70	2.9	1.13
3	CH_3	0.53	1.7	2.33
4	CH_3 CH_3	0.042	0.6	3.43
5	CH_2 = CH - COOH	44.50	3.65	
6	CH_3	2.20	2.4	1.25
7	CH_2 = CH - $COCH_3$	26.00	3.4149	
8	CH_3	2.	2.309	1.105
9	CH_3	0.33	1.5224	1.89
10	$(CH_3)_2$	0.015	0.17	3.24
11	CH_2 = CH - $COOCH_3$	4.60	2.6	
12	CH_3	0.25	1.4	1.2
13	CH_2 = CH - C ≡ N	4.	2.604	
14	CH_3	0.28	1.444	1.16

- Effet du méthyle dans la série des diénophiles

(Les chiffres soulignés d'un trait ou de deux traits repérant les composés substitués au même site)

-- Stéréosélectivité

- Influence des substituants sur la réactivité k .

Comme elles mettent en cause les mêmes types d'atomes, de telles séries sont particulièrement bien adaptées aux calculs approchés de la chimie théorique dans une recherche mettant en jeu des effets relatifs plutôt que des effets absolus.

Nous avons pu remarquer un parallélisme de comportement entre les vitesses de réaction et les énergies d'activation pour des valeurs analogues de $Log_{10}A$.

Enfin, les données stéréochimiques laissent entrevoir un certain type de mécanisme de réaction qui, dans ce domaine délicat pourra guider notre étude.

II.3.3. TECHNIQUE EXPERIMENTALE

La préparation et l'identification des isomères des ethoxy-dienes[54,55], ainsi que celles de l'acétoxy-1 butadiène[57]. et du diéthylamino-1 butadiène[58] ont été traitées. L'éthylthio-1 méthyl-3 butadiène a été obtenu par addition de l'éthyl mercapton sur le methyl-3 butène-3 yne-1[59]. Ce dernier est obtenu par déshydratation de l'alcool acétylénique[60](methyl-2 butène-3 ol-2)

Le diène cis ainsi préparé est ensuite isomérisé par chauffage à 65° en présence de CCl_4 en diène trans réactif.

La réaction de Diels Alder, a été effectuée sur les mélanges d'isomères conformationnelles des diènes 1 et 2 soigneusement dosés par chromatographie en phase vapeur.

A 0.0035 mole d'isomères, on ajoute 0.005 mole d'acroléine. Le tube est placé dans un bain thermostaté à la température désirée. Des prélèvements effectués à intervalles réguliers et

dosés par C.P.V. permettent de déterminer le degré d'avancement de cette réaction non équilibrée d'ordre 2.

Le calcul des constantes de vitesse de la réaction bimoléculaire est effectué selon la relation :

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \times \text{Log} \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

t étant la température, a et b les concentrations initiales et x la quantité qui a réagi au temps τ .

La précision sur la constante de vitesse k est de l'ordre de $\pm$ 5 % [61]. E_a (énergie d'activation) est déterminée de la façon habituelle en portant Log k en fonction de $\frac{1}{T}$ sur un diagramme d'Arrhénius. La précision est de l'ordre de 10 à 15 %.
$\Delta S^{\neq}$ (entropie d'activation) est calculée selon l'équation d'Eyring.

BIBLIOGRAPHIE

1 - A. WASSERMANN, *"Diels Alder Reactions"*
Elsevier Publishing Company, New-York (1965)

2 - B. EISLER, A. WASSERMANN, *J. Chem. Soc.* 978 (1952)

3 - O. GRUMMIH, F.J. CHRISTOPH, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 3479 (1951)

4 - W.C. HERNDON *"The theory of cycloaddition Reactions"*
Chem. Rev. 72, 157, (1972)

5 - R.B. WOODWARD, T.J. KATZ, *Tetrahedron* 5, 70 (1959)

6 - M.G. ETTLINGER, E.S. LEWIS, *Tesc. J. Sci* 14, 58 (1962)

7 - Y.A. TITOV, *Russ Chem. Rev.* 31, 267 (1962)

8 - A.S. ONISHCHENKO *"Diene Synthesis"*
D. Davey and Co.N.y.(1964)

9 - J. SAUER, *Angew. Chem. Int.Ed. Engl.* 6, 16 (1967)

10 - J. FEUER, W.C. HERNDON,L.H. HALL, *Tetrahedron* 24, 2575 (1968)

11 - O. EISENSTEIN, J.M. LEFOUR, N. TRONG AUH, *Chem. com. 169 (1971)*

12 - R.A. FIRESTON, *J. Org. Chem.* 37, 2181, (1972)

13 - T. INUKAI, H. SATO, T. KOJIMA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 45, 891, (1972)

14 - K.N. HOUK, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4092 (1973)

15 - N.D. EPIOTIS, *J. Am. Chem. Soc.* 95 5624 (1973)

16 - K.N. HOUK, J. SIMS, C.R. WATTS, L.J. LUSKUS, *J. Am. Chem. Soc.* 95,
7301, (1973)

17 - P.V. ALSTON, R.M. OTTENBRITE, D.D. SHILLADY, *J. Org. Chem.* 38, 4075 (1973)

18 - P.V. ALSTON, R.M. OTTENBRITE, *J. Org. Chem.* 39, 1584 (1974)

19 - P.V. ALSTON, D.D. SHILLADY, *J. Org. Chem.* 39, 3402, (1974)

20 - E. ALDER, K. HOLMBERG, *Acta Chim. Scandi B* 28, 549 (1974)

21 - R.B. WOODWARD, *J. Am. Chem. Soc.* 64, 3058, (1942)

22 - W.E. BACHMANN, N.D. DENO, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 3062 (1949)

23 - J. SAUER, H. WIEST, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1, 269, (1962)

24 - J. SAUER, B. SCHRÖDER, *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 711 (1965)

25 - J. SAUER, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 211, (1966)

26 - A.I. KONOVALOV, V.D. KISELEV, *Zh. Org. Khi* 2, 142 (1966)

27 - S. SELTZER, *Advan. Alicy. Chem.* 2, 1 (1968)

28 - A.I. KONOVALOV, *Zh. Org. Khi* 5, 1713 (1969)

29 - O. EISENSTEIN, N. TRONG ANH, *Tetrahedron Letters*, 17, 1191 (1971)
Bull. Soc. Chim. France 2721 (1971)

30 - R. SUSTMANN, *Tetrahedron Letters 29, 2721* (1971)

31 - R. SUSTMANN, H. TRILL, *Angew. Chem.* 11, 838 (1972)

32 - R. SUSTMANN, R. SHUBERT, ibid, 11, 840 (1972)

33 - K.N. HOUK, J. SIMS, R.E. DUKE, Jr., R.W. STORIER, J.K. GEORGE,
J. Am. Chem. Soc. 95, 7287 (1973)

34 - K. ALDER, G. STEIN, *Angew Chem.* 50, 510 (1937)

35 - K. ALDER, *Ann.* 571, 157 (1951)

36 - K. ALDER, M. SHUMACHER Fortschr.*Chem. Org. Naturstoffe* 10, 1, (1958)

37 - K.E. WIBERG, W.J. BARTLEY, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 6375 (1960)

38 - R. HOFFMANN, R.B. WOODWARD, *J. Am. Chem. Soc.87, 4388 (1965)*

39 - W.C. HERNDON, L.H. HALL,*Theo Chim. Acta* 7,4 (1967)
Tetrahedron Letters 3095 (1967)

40 - M.D. GEORGHIN, M. AVRAM, *Rev. Roum. Chim.* 12, 1063, (1967)

41 - K.N. HOUK, *Tetrahedron Lett.* 2621 (1970)

42 - R. SUSTMANN, G. BINSCH, *Mol.Phys.* 20, 9 (1971)

43 - K.N. HOUK, R.W. STZORIER, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4094 (1973)

44 - N. TRONG ANH, J. SEYDEN-PENNE, Tetrahedron 29, 3259 (1973)

45 - P.V. ALSTON, R.M. OTTENBRITE, J. Org. Chem. 44, 1111 (1975)

46 - K. ALDER, . G. STEIN, Angew Chem. 50, 510 (1967)
K. ALDER, M. SCHUMACHER O. WOLFF, Liebigs Ann. 79, 564(1949)
K. ALDER, Liebigs Ann. 157 571(1951)

47 - A. WASSERMANN, Trans. Farad. Soc. 34, 128 (1938)
A. WASSERMANN, Ibid, 35, 841 (1939)
A. WASSERMANN, Ibid 612 (1942)
K. ALDER, M. SCHUMACHER O. WOLFF, *Liebigs Ann.* 79, 564(1949)
B. EISLER A. WASSERMANN, *J. Chem. Soc.* 979 (1953)

48 - G.B. KISTIAKOWSKY J.R. LACHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 58 123 (1936)
J.B. HARKNESS, G.B.KISTIAKOWSKY W.H MEARS, *J. Chem. Phys.*5, 682(1937)
G.B. KISTIAKOWSKY W.W. RONSOM, Ibid 7, 725 (1939)
E.C. COYNER W.S. HILMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 324 (1949)
W.E. BACMANN N.C. DENO, Ibid, 71, 3062 (1949)
C.W. SMITH, D.G. NORTON S.A. BALLARD, Ibid, 73, 5273 (1951)
J.S. MEEK, B.T. POON, R.D. MERROW S.J. CRISTOL, Ibid 74, 2669 (1954)

49 - J.R. Mc CABE, C.A. ECKERT, *Acc. Chem.* Res.7, 251, (1974)

50 - R.E. TOUNSHEND, G. RAMUNI, G. SEGAL, W.H.HEHRE, L. SALEM (1975)

51 - R.B. WOODWARD, R. HOFFMANN, *Angew Chem.* 8, 781 (1969) *J. Am.Chem.Soc.87* 2046 (1965)

52 - M.J.S. DEWAR, A.C. GRIFFIN, S. KIRSCHNER, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6225 (1974)

53 - J.P. GOUESNARD, G.J. MARTIN, M. BLAIN, *Tetrahedron* 30, 151 (1974)

54 - J.P. GOUESNARD, *C.R. Acad. Sc. Paris Série C*, 278, 797 (1974)

55 - J.P. GOUESNARD - Thèse, Nantes (1970)

56 - G.J. MARTIN et J.P. GOUESNARD, *Bull. Soc. Chim.* 2501 (1969)

57 - C. SCHMIDT, *J. Org. Chem. 35*, 1324 (1970)

58 - S. HUNIG H. KAKANEK, *Ber.* 90, 238 (1957)

59 - T.L. JACOBS A. MIKAILOSKY, *Tetrahedron Letters* 2607 (1967)

60 - J.C. TRAYNARD, *Bull. Soc. Chim. 19 (1962)*

61 - S.W. BENSON, *The Foundations of Chemical Kinetics*, p. 86
Mc Graw-Hill, New-York (1960)

62 - I. INUKAI et T. FOJIMA, *J. Org. Chem. 32, 869* (1967)

63 - J. GRIMALDI et M. BERTRAND, *Bull. Soc. Chim.* 962 (1971)

64 - *Organic Reactions*, Wiley, New-York, 1965, IV p. 1 et 60

65 - S. HUNIG, K. KAKANEK, *Ber.* 90, 238, (1957)

66 - M.T.H.LIN, C. SCHMIDT, *Tetrahedron* 27, 5289 (1971)

67 - C.D. RITCHIE et W.F. SAGER, *Progr. Phys. Org. Chem.* vol.2, Interscience, New York, 334 (1964)

CHAPITRE III

LES THEORIES QUANTIQUES DE LA REACTION DE DIELS ALDER

INTRODUCTION

III.1 - APPLICATION DE LA THEORIE DES PERTURBATIONS A LA REACTION DE DIELS ALDER

III.2 - METHODES DE CALCUL UTILISEES

III.2.1. METHODES D'APPROXIMATION π

a) Méthode de Hückel

III.2.2. METHODES TENANT COMPTE DE TOUS LES ELECTRONS DE VALENCE

III.3 - METHODES STATISTIQUES[23,24]

a) Ajustement linéaire à deux variables

b) Ajustement linéaire à trois variables

III.4 - CONDITIONS DE CALCUL

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE III

LES THEORIES QUANTIQUES DE LA REACTION DE DIELS ALDER

INTRODUCTION

1 - Les premières tentatives d'interprétation de réactivité chimique des molécules organiques reposent sur la recherche de corrélations empiriques entre les vitesses de réaction et des grandeurs mesurées ou calculées caractérisant la structure électronique des composés entrant en réaction. Leur choix est guidé par l'analyse des facteurs possibles gouvernant la réaction envisagée et leur efficacité soulignée par les résultats que donne le calcul statistique appliqué à une série homogène de données expérimentales.
De telles relations n'ont pas de support théorique solide et ne peuvent être généralisées. Néanmoins, elles existent, et comme telles sont le reflet, dans un cas particulier certes, d'une réalité sous-jacente. En raison de leur extrême simplicité d'expression et de calcul, elles servent de guide à une recherche plus approfondie. C'est pourquoi nous y attachons de l'importance et leur réservons la première partie du chapitre IV.

2 - Les développements théoriques des réactions de cycloaddition relèvent du calcul direct des hypersurfaces d'énergie potentielle et de sa confrontation aux observations expérimentales.Ces surfaces sont l'image de la variation de l'énergie au cours de toutes les approches possibles des réactifs.

Sur cette surface on admet que le chemin le plus probable de la réaction est celui pour lequel il faut fournir le moins d'énergie pour passer des produits initiaux aux produits finaux. Comme

le point de plus haute énergie est relatif à l'état de transition de la réaction, la différence d'énergie entre l'énergie de l'état de transition et la somme des énergies des produits initiaux définit la barrière de potentiel $\Delta\varepsilon$ ainsi qu'il a été dit au chapitre II. Etant donné la complexité du calcul pour déterminer toutes ces surfaces (les géométries d'approche ne peuvent être toutes définies et même dans ce cas le nombre de points à calculer serait trop important (calculs coûteux)), nous nous bornerons dans la pratique, à établir des modèles de supermolécules, guidée essentiellement par l'intuition.

En procédant à diverses variations de conformations (angles, liaisons, modes d'approche) jusqu'à l'obtention d'un modèle énergétiquement stable, nous arriverons ainsi à déterminer le modèle le plus probable. Dans le cadre de ce travail on peut utiliser les méthodes variationnelles pour un calcul simple de l'énergie ou des techniques de perturbations à différents ordres. Lorsque pour établir certaines grandeurs, en effet l'on se limite au premier ou au second ordre, on voit apparaître dans les développements des indices qui peuvent être statiques, tels les indices de valence libre F, de charge q, de liaison P_L de délocalisation P_D ou des grandeurs telles que les potentiels d'ionisation PI et les électroaffinités Ag. Ceci donnera un support théorique aux relations empiriques développées précédemment.

III.1 - APPLICATION DE LA THEORIE DES PERTURBATIONS A LA REACTION DE DIELS ALDER (pour une mise au point cf référence 4 du chapitre II)

Introduite par Coulson et Longuet Higgins[1] pour l'étude des interactions moléculaires, la théorie des pertur-

bations du second ordre a été développée[2] dans un formalisme à électrons indépendants puis appliquée[3][2b] par Dewar à la réactivité chimique. Salem[4] a introduit le recouvrement $S_{\mu\nu}$ entre orbitales μ, ν en interaction pour pallier, dans ce formalisme, l'absence d'énergie de répulsion tant nucléaire qu'électronique.

Devaquet[5] a proposé une théorie champ autocohérent dans laquelle les termes traduisant les interactions moléculaires développées en série, en fonction du recouvrement des seules orbitales π ; Devaquet et Salem[6] en donnent une application à la cycloaddition Sustmann et Binsen[7] tiennent compte de tous les électrons de valence, négligent le recouvrement mais contrairement à Devaquet, utilisent un procédé itératif sur l'hamiltonien perturbé Hartree-Fock. Ils appliquent la perturbation de manière autocohérente à la matrice densité de Fock-Dirac ; comme le font remarquer eux-mêmes, les auteurs[7b], ce procédé introduit des difficultés de calcul disproportionnées par rapport à la manière dont on peut traiter, dans la pratique, le chemin de réaction."Les résultats numériques d'un tel calcul dépendent des approximations engagées dans la détermination de la fonction d'onde". Sustman et Vahrenholt[8,9] arrivent à une expression simplifiée de l'énergie d'interaction au second ordre.

Antérieurement, Klopman et Hudson[12], selon une autre voie, avaient proposé une méthode applicable à la théorie champ autocohérent et dérivée d'une expression qui peut être formellement ramenée à la précédente. Tous nos calculs étant faits dans le cadre des approximations de Pople que nous rappelons dans la troisième partie de ce chapitre, le formalisme adopté est celui de Sustmann[8]

Soient deux molécules S et R en interaction par l'intermédiaire de couples d'atomes r de R s de S dont les orbitales atomiques sont indicées par μ et λ. On désigne par i, i' et j,j' les orbitales moléculaires occupées, inoccupées Φ respectivement de R et de S. E_i et E_j en sont les niveaux d'énergie associés. Dans le schéma classique de la théorie des orbitales moléculaires, une configuration électronique qui caractérise un état d'une molécule est représentée fig (III-1)

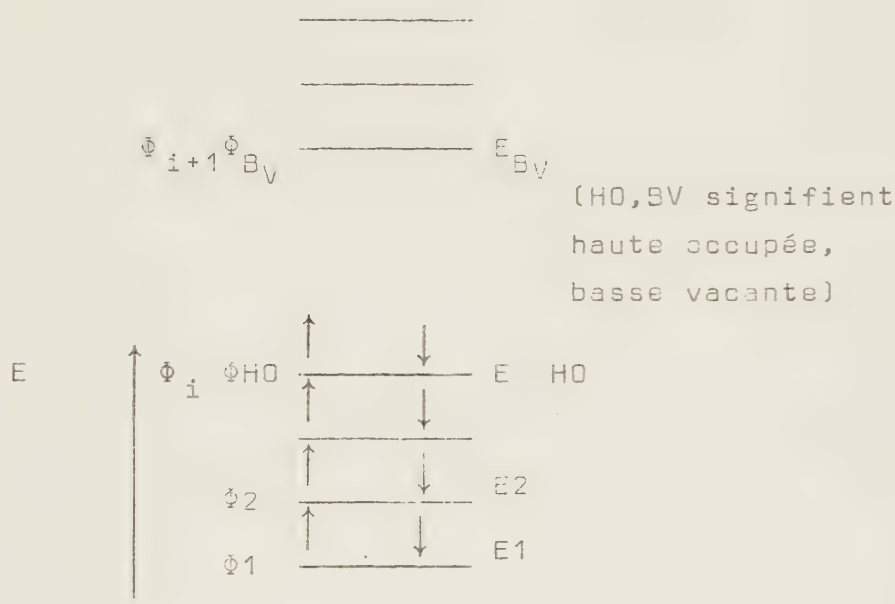


Figure III-1

*Configuration de l'état fondamental*singulet** de la molécule R*

* La réaction de Diels Alder étudiée est une réaction thermique qui met en jeu les réactifs dans leur état fondamental.

** Les molécules R et S isolées ont chacune un spin total nul et forment chacune un système à couche complète par opposition au modèle biradical du complexe activé.

La variation d'énergie ΔE qui accompagne la formation du système R S en début de réaction est donnée par l'expression

(III-1) $$\Delta E = \Delta E^{(1)} + \Delta E^{(2)}$$

(III-2) $$\Delta E^{(1)} = \sum_r \sum_s \left[q_r q_s \gamma_{rs} + (\gamma_{N_r N_s} - \gamma_{rs}) C_r C_s \right]$$

(III-3) $$\Delta E^{(2)} = 2 \sum_i^{occ} \sum_{j'}^{ino} \left[\sum_{r,s} \sum_{\mu \in r} \sum_{\lambda \in s} C_\mu^i C_\lambda^{j'} \beta_{\mu\lambda} \right]^2 / E_i - E_{j'},$$

$$+ 2 \sum_{i'}^{ino} \sum_j^{occ} \left[\sum_{r,s} \sum_{\mu \in r} \sum_{\lambda \in s} C_\mu^{i'} C_\lambda^j \beta_{\mu\lambda} \right]^2 / E_j - E_{i'},$$

$$+ 2 \sum_i^{occ} \sum_{i'}^{ino} \left[\sum_\mu \sum_s C_\mu^i C_\mu^{i'} \gamma_{\mu s} q_s \right]^2 / E_i - E_{i'},$$

$$+ 2 \sum_j^{occ} \sum_{j'}^{ino} \left[\sum_\lambda \sum_r C_\lambda^j C_\lambda^{j'} \gamma_{\lambda r} q_r \right]^2 / E_j - E_{j'},$$

$\Delta E^{(1)}$ est la correction d'énergie au premier ordre, indépendante, dans sa forme, du processus de calcul de fonction d'onde.

$q_{r(s)}$ sont les charges nettes sur les atomes r et (s) dans les molécules R et (S) respectivement. γ_{rs} est l'intégrale de répulsion électronique pour les atomes r;s. Le second terme qui fait intervenir les charges de coeur C_r, C_s, donne la différence entre une répulsion ponctuelle de charge de coeur $\gamma_{Nr, Ns}$ et la répulsion électronique pour une distance interatomique R_{rs}. On l'appelle "interaction stérique" en raison de l'effet d'encombrement stérique qu'il peut décrire.

$\Delta E^{(2)}$ formellement dépendant de la méthode de calcul choisie est la variation d'énergie au second ordre calculée par la méthode CNDO/2.

Les deux premiers termes, analogues à ceux que l'on obtient dans l'approximation des électrons indépendants, correspondent à l'excitation d'un électron de R vers S, ou de S vers R, termes d'interaction covalente entre R et S où $\beta_{\mu\lambda}$ sont les intégrales de résonance $< \mu / H^{inter} / \lambda >$, H^{inter} est l'opérateur électronique de perturbation qui décrit l'interaction; $E_i - E_j$ est l'énergie d'excitation par transfert de charges.

Les deux derniers termes, liés à une excitation locale sur R (S), (passage d'un électron d'une orbitale moléculaire occupée de R (S) vers une orbitale moléculaire vacante de R (S) où $E_i - E_{i'}$ traduit une énergie d'excitation locale, sont de nature électrostatique, en raison des termes de répulsion $\gamma_{\mu s}$ entre un électron de r et ceux de s pondérés par la charge nette q_s

Les $C_{\mu(\lambda)}^{i(j)}$ sont les coefficients des orbitales atomiques de la $i^{ème}$ ($j^{ème}$) orbitale moléculaire. Appliquée à la réaction de Diels Alder, la formule III-1 se simplifie considérablement. La réaction de Diels Alder n'oppose pas des réactifs polaires, de plus, lorsque la théorie est utilisée à une étude comparative qui met en jeu soit des réactions homologues dans une série, soit les mêmes modèles de chemin pour une réaction donnée, on considère comme constants certains des termes de perturbation dont on peut à ce titre négliger les variations. Enfin, selon la valeur relative des énergies d'excitation, beaucoup de termes de III-3 pourront être négligés. De ces remarques, il s'en suit, que pour l'étude qui nous intéresse nous ne retiendrons de l'expression III - 1 que la correction au second

ordre.* Dans l'expression III-3, la contribution des deux derniers termes sera considérée comme une constante indépendante du mécanisme d'attaque. De ce point de vue les seules contributions importantes résultent le plus souvent des deux excitations intermoléculaires possibles : passage d'un électron de R de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) vers la basse vacante (BV) de S et vice versa. De plus, comme nous le verrons sur les exemples traités, de telles orbitales moléculaires sont rigoureusement de symétrie Π ; les sommations sur μ et λ se réduisent donc aux seules contributions Π. Il ne reste plus que les sommations sur les couples d'atomes r et s concernés par l'attaque diène - diénophile. Ces considérations nous conduisent à la formule simplifiée III-4 que nous discuterons par la suite.

$$(III\text{-}4) \qquad \Delta E = 2\left[\frac{\left[\sum_r \sum_s C_r^{i\,(H.O)} C_s^{j\,,(B.V)} \beta_{rs}\right]^2}{E_{i\,(H.O)} - E_{j'(B.V)}} - \frac{\left[\sum_r \sum_s C_r^{i\,,(B.V)} C_s^{j\,(H.O)} \beta_{rs}\right]^2}{E_{i'(B.V)} - E_{j(H.O)}}\right]$$

β_{rs} est l'intégrale de résonance Π qui, pour une même coordonnée du chemin de réaction ne dépend que de la nature des atomes r, s.

En conclusion (Fig III - 2) pour un chemin de réaction donné, le fait qu'une réaction soit ou non défavorisée, dépendra de l'interaction entre l'orbitale la plus haute occupée d'une molécule et la plus basse vacante de l'autre[(a)] ou vice versa[(b)] ou des deux types d'interaction à la fois[(c)]

---

* Dans certains cas particuliers il serait intéressant de discuter plus systématiquement le terme d'interaction stérique qui jusqu'alors ne semble avoir fait l'objet d'aucun commentaire.

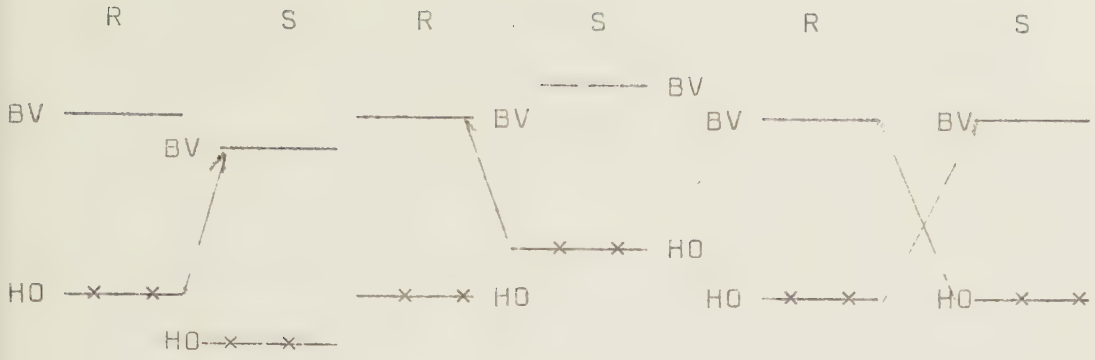


Figure III-2

Classification de Sustmann[15] des interactions orbitalaires

On voit ainsi aisément le rôle des "orbitales frontières" que Fukui et coll. ont été les premiers à mettre en évidence dans la théorie de la réactivité chimique[12] et à intégrer dans la théorie des perturbations[13].

Dans les cas classiques de réaction de Diels Alder qui mettent en jeu un diène R donneur d'électrons et un diénophile S, accepteur d'électrons, la réaction sera controlée par les orbitales moléculaires, haute occupée du diène et basse vacante du diénophile, cas (a). Les substituants sur le diène comme sur le dièno-phile auront pour effet d'abaisser ou de relever l'énergie de ces orbitales frontières. Le calcul de ces niveaux permet en conséquence la prédiction de l'effet de substitution sur la réactivité chimique. Le choix des atomes r, s en interaction, grâce au calcul des coefficients C_r C_s dans les orbitales Π frontières, conditionne la régiosélectivité (fig.III-3) et apporte des renseignements sur un mécanisme en un temps (2 sommets attaqués simultanément) ou en deux temps (1 sommet attaqué qui règle la vitesse).

En l'absence de données sur l'état de transition et en dépit de la remarque de la page (12), les résultats de cette théorie ont été, jusqu'à présent, abondamment utilisés pour interpréter la réaction de Diels Alder dans ce sens. Ils restent évidemment insuffisants pour comprendre le mécanisme de la réaction. Néanmoins nous pensons avec Inukai[14] d'après les conclusions de leur étude sur la para-orientation de la réaction de Diels Alder entre les butadiènes substitués en 2 et l'acrylate de méthyle, que l'orbitale moléculaire HO des diènes est très sensible à la substitution et qu'en conséquence elle joue un grand rôle dans les réorganisations de l'état de transition. S'appuyer donc sur son comportement pour donner des prédictions qualitativesn'est pas déraisonnable étant donné la complexité des calculs pour obtenir la conformation du complexe activé.

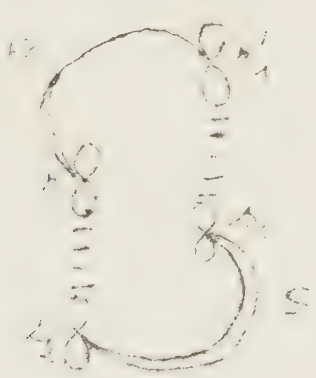


Figure III-3

Représentation schématique du recouvrement des orbitales (II - 19)

III.2 - METHODES UTILISEES

L'étude a été faite par l'emploi des méthodes de calcul (L.C.A.O.M.O) dans l'approximation classique de la séparation des mouvements des noyaux et des électrons de Born-Oppenheimer[16]
Nous pouvons distinguer les méthodes d'approximation π de celles qui explicitent tous les électrons de valence.

III.2.1. METHODES D'APPROXIMATION π

Ces méthodes sont utilisées dans le cas de molécules conjuguées puisque basées sur un modèle n'explicitant que les orbitales π, en supposant que les électrons décrits par les autres orbitales restent dans le même état. La fonction π approchée est un produit antisymétrisé de spin-orbitales moléculaires. Les coefficients du développement des orbitales moléculaires sur la base des orbitales atomiques de Slater sont calculées par minimisation de l'énergie (méthode variationnelle). Si l'on tient compte explicitement de l'interaction électronique dans le hamiltonien, on se place dans le cadre de la théorie autocohérent champ Hartree Fock[17].
Dans tous les cas, les éléments de matrice utilisés sont pris comme paramètres ajustés sur l'expérience.

a) Méthode de Hückel (18)

C'est la plus simple et la plus ancienne des méthodes L.C.A.O.M.O. Les intéractions entre électrons π ne sont pas explicitées dans le Hamiltonien. La topologie n'est pas nécessaire car on ne s'intéresse qu'aux atomes liés entre eux, mais, la distance intératomique, qui est un élément de géométrie, est un moyen de choisir par exemple les β (paramètres empiriques par rapport à l'expérience)

III.2.2. METHODES TENANT COMPTE DE TOUS LES ELECTRONS DE VALENCE

La même classification existe : méthodes à champ autocohérent ou non. Signalons l'existence de la méthode "Hückel étendue" : les interactions entre électrons ne figurent pas dans le hamiltonien, mais on tient compte de tous les électrons de valence. Nous n'avons pas retenu cette méthode pour nos calculs comme nous l'avons discuté précédemment.

Dans le cadre du champ autocohérent, on distingue les méthodes empiriques des méthodes non empiriques ou Ab Initio. Dans les techniques les plus utilisées, les éléments de matrice sont calculés sur la base de fonctions Gaussiennes .

Nous avons choisi les approximations C.N.D.O/2 de Pople[10] et M.I.N.D.O/2 désormais classiques pour les calculs semi empiriques, dans une version modifiée (C.N.D.O.S) par Jaffé Del Bené[20] avec le programme écrit par ces auteurs. Nous avons retenu le développement S.T.O 3G pour nos calculs Ab Initio et utilisé le programme AB INITIO[21]. Pour ces méthodes, la connaissance du modèle géométrique est fondamentale.

Solvatation

Le calcul de la solvatation introduite dans le programme C.N.D.O. S a été développé par I. Jano[22]

$$E_{solv} = \left(1 - \frac{1}{D}\right)\left(-\frac{1}{2}\sum_{A} Q_A^2 \gamma_{AA} - \sum_{A<B}\sum_{B} Q_A Q_B \gamma_{AB}\right)$$

D est la constante diélectrique

$Q_{A(B)}$ est la charge nette respectivement sur A (B) ; $\gamma_{AA}(\gamma_{AB})$ sont

les intégrales de répulsion coulombienne.

III.3 - METHODES STATISTIQUES[23][24]

a) Ajustement linéaire à deux variables

Soit à ajuster une droite d'équation

$$y = a_1 x + a_0$$

dite "droite de régression", à un ensemble de points

$$(x_i, y_i), \quad (i = 1,2, \ldots\ldots n)$$

par la méthode des moindres carrés.

1 - On calcule les coefficients de régression a_0, a_1 selon :

$$a_1 = \frac{\Sigma_i x_i y_i - \frac{\Sigma_i x_i \Sigma y_i}{n}}{\Sigma_i x_i^2 - \frac{(\Sigma_i x_i)^2}{n}}$$

avec $$a_0 = \bar{y} - a_1 \bar{x}$$

$$\bar{y} = \frac{\Sigma_i y_i}{n}$$

$$\bar{x} = \frac{\Sigma_i x_i}{n}$$

2 - Le coefficient de corrélation selon :

$$r^2 = \frac{\left[\Sigma_i x_i y_i - \frac{\Sigma_i x_i \ \Sigma_i y_i}{n}\right]^2}{\left[\Sigma_i x_i^2 - \left(\frac{\Sigma_i x_i}{n}\right)^2\right]\left[\Sigma_i y_i - \left(\frac{\Sigma_i y_i}{n}\right)^2\right]}$$

r^2 mesure le degré de perfection de l'ajustement de la droite de régression. Notons que $0 \leqslant r^2 \leqslant 1$; si $r^2 = 1$ l'ajustement est idéal. La corrélation examinée sera considérée comme statistiquement valable dans la mesure où elle se trouve dans un intervalle de confiance à 95 %. Dans notre travail nous utiliserons le tableau III-1 pour contrôler la distribution du coefficient de corrélation r pour n points.

TABLEAU III-1

ν	α = 0.05	0.025	0.01	0.005	0.0025	0.0005
1	0.9877	$0.9^{2}692$	$0.9^{3}507$	$0.9^{2}877$	$0.9^{4}692$	$0.9^{5}877$
2	0.9000	0.9500	0.9800	$0.9^{2}000$	$0.9^{2}800$	$0.9^{3}000$
3	0.805	0.878	0.9343	0.9587	0.9740	$0.9^{2}114$
4	0.729	0.811	0.882	0.9172	0.9417	0.9741
5	0.669	0.754	0.833	0.875	0.9058	0.9509
6	0.621	0.707	0.789	0.834	0.870	0.9249
7	0.582	0.666	0.750	0.798	0.836	0.898
8	0.549	0.632	0.715	0.765	0.805	0.872
9	0.521	0.602	0.685	0.735	0.776	0.847
10	0.497	0.576	0.658	0.708	0.750	0.823
11	0.476	0.553	0.634	0.684	0.726	0.801
12	0.457	0.532	0.612	0.661	0.703	0.780
13	0.441	0.514	0.592	0.641	0.681	0.760
14	0.426	0.497	0.574	0.623	0.664	0.742
15	0.412	0.482	0.558	0.606	0.647	0.725

Coefficient de Corrélation

Points de pourcentage, Distribution du Coefficient de Corrélation

(Extrait des tables de Fischer)

b) Ajustement linéaire à trois variables

Soit à ajuster une équation linéaire de la forme :

$Z = a_1 x + a_2 y + a_0$ à un ensemble de points

(x_i, y_i, z_i), $i = 1, 2 \ldots\ldots, n$

par la méthode des moindres carrés.

Les coefficients de régression a_1, a_2, a_0 peuvent être calculés en résolvant le système suivant :

$$\Sigma_i z_i = a_1 \Sigma_i x_i + a_2 \Sigma_i y_i + a_0 n$$

$$\Sigma_i x_i z_i = a_1 \Sigma_i x_i y_i + a_2 \Sigma_i x_i y_i + a_0 \Sigma_i x_i$$

$$\Sigma_i y_i z_i = a_1 \Sigma_i x_i y_i + a_2 \Sigma_i x_i^2 + a_0 \Sigma_i y_i$$

$i = 1, 2, \ldots\ldots, n$

$$a_2 = \frac{A - B}{\left[n\Sigma_i x_i^2 - (\Sigma_i x_i)^2 \right]\left[n\Sigma_i y_i^2 - (\Sigma_i y_i)^2 \right] - \left[n\Sigma_i x_i y_i - (\Sigma_i x_i)(\Sigma_i y_i) \right]^2}$$

avec

$$A = \left[n\Sigma_i x_i^2 - (\Sigma_i x_i)^2 \right]\left[n\Sigma_i y_i z_i - (\Sigma_i y_i)(\Sigma_i z_i) \right]$$

$$B = \left[n\Sigma_i x_i y_i - (\Sigma_i x_i)(\Sigma_i y_i) \right]\left[n\Sigma_i x_i z_i - (\Sigma_i x_i)(\Sigma_i z_i) \right]$$

$$a_1 = \frac{\left[n\Sigma_i x_i z_i - (\Sigma_i x_i)(\Sigma_i z_i) \right] - a_2 \left[n\Sigma_i x_i y_i - (\Sigma_i x_i)(\Sigma_i y_i) \right]}{n \Sigma_i x_i^2 - (\Sigma_i x_i)^2}$$

remarque : n est un entier positif différent de 1

$$a_0 = \frac{1}{n} (\Sigma z_i - a_2 \Sigma y_i - a_1 \Sigma x_i)$$

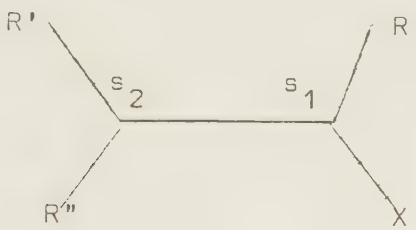
III.4 - CONDITIONS DE CALCUL

Géométries adoptées et Modèles

Les méthodes que nous avons utilisées nécessitant la connaissance de la géométrie de la molécule ; nous avons choisi pour notre série les géométries standard (10).

En ce qui concerne les diénophiles (a)

(a)



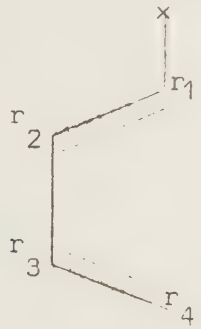
X groupe fonctionnel

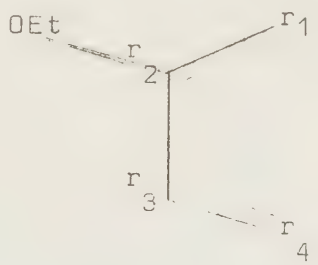
R,R',R" (H ou CH_3)

nous avons déterminé par le calcul l'énergie la plus stable de l'acroléine en méthode CNDO S : s-trans pour le c = O du groupe fonctionnel (Figure . III-4) conformation que nous avons conservée tout au long de la série à l'exception de certains composés (15) , (16) pour lesquels on note un encombrement stérique. Pour ces derniers le calcul suggère la conformation s-cis.

Quant aux diènes 1 et 2 (b) (10^b), leurs géométries ont été définies dans la conformation s-cis, pour la connaissance des distances et angles nous nous sommes référé à la table de distances intératomiques (25)

b)





Ces calculs ont été exécutés à l'aide de la méthode C.N.D.O/S sur I.B.M. 370/50 et en Ab Initio sur CDC Cyber 74.

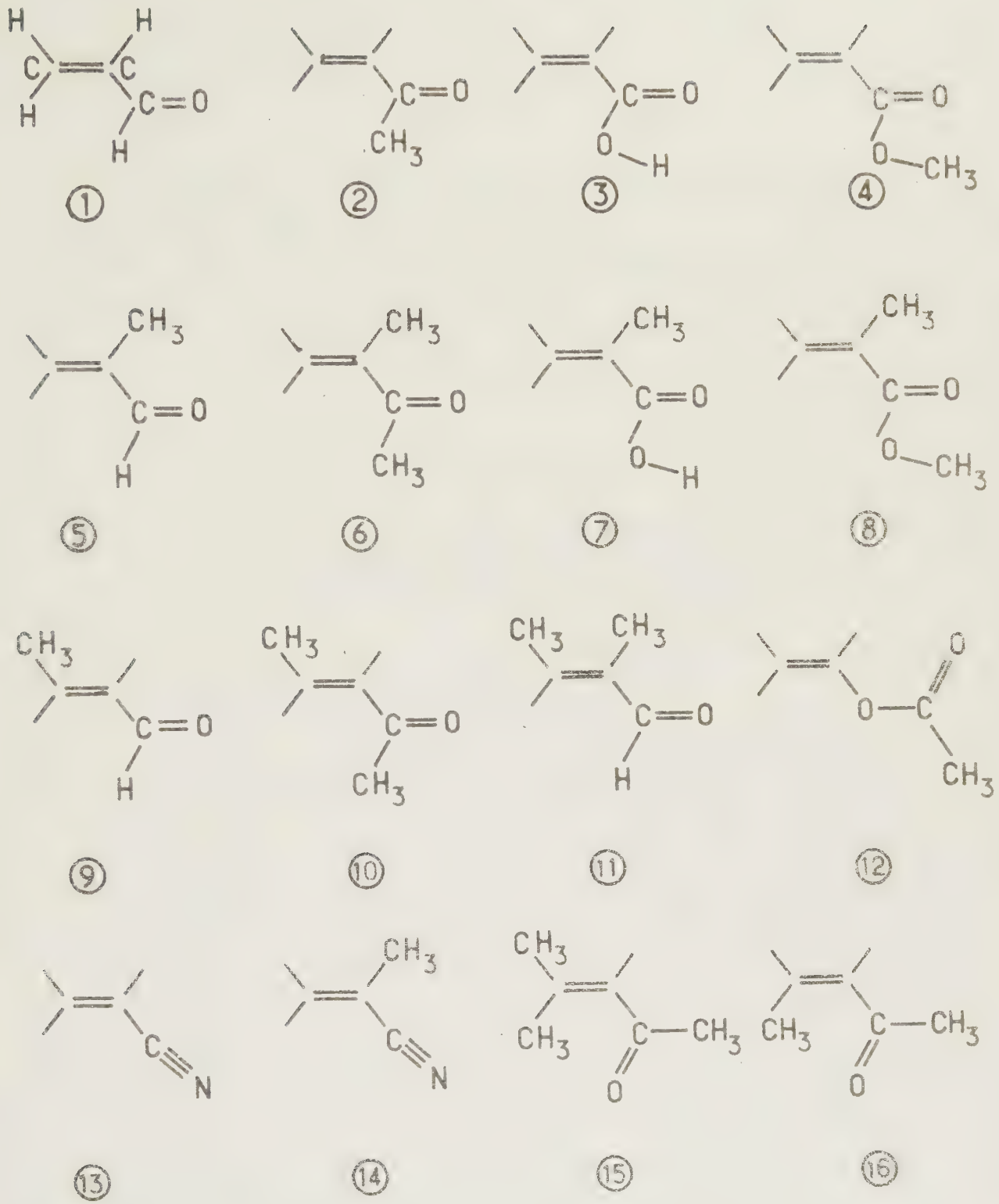


Figure III - 4

Conformation adoptée dans la série des diènophiles.

BIBLIOGRAPHIE

1 - C.A.COULSON, H.C. LONGUET HIGGINS, *Proc. Roy. Soc.*A 191, 39, 192, 16 (1947); 193, 447, 456, 195, 188 (1948)

H.C. LONGUET-HIGGINS, *J. Chem. Phys*, 18, 265, 275, 283 (1950)

2 - M.J.S. DEWAR a) *Proc. Camb. Phil. Soc. 45, 638 (1949)*

b) *J. Chem. Soc. 2329 (1950)*

c) *J. Amer. Chem. Soc. 74, 3341, 3345, 3350, 3353, 3355, 3357 (1952)*

d) *J. Chem. Soc. 3532 (1952)*
ibid 1617 (1954)

3 - M.J.S. DEWAR, *Advan. Chem. Phys.* 8, 65 (1965)

Tetrahedron Suppl. 8 (I), 75 (1966)

Chem. Soc. Spec. Publ. N° 21, 177 (1967)

4 - L. SALEM, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 543, 553 (1968)

5 - A. DEVAQUET, *Mol. Phys.* 18, 233 (1970)

6 - A. DEVAQUET, L. SALEM, *J. Amer. Chem. Soc. 91, 3793 (1969)*

7 - R. SUSTMANN, G. BINSCH, *Mol. Phys.* 20 1 (1971) (a)
9 (1971) (b)

8 - R. SUSTMANN, A. ANSMANN, F. VAHRENHOLT, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 8099 (1972)

9 - R. SUSTMANN, F. VAHRENHOLT (1973)

10 - J.A. POPLE, D.P. SANTRY, G.A. SEGAL, *J. Chem. Phys. 43* S 129 (1965)
J.A. POPLE, G.A. SEGAL ibid 43 S 136 (1965)
44, 3289 (1966)

11 - G. KLOPMAN, R.F. HUDSON, *Theoret. Chim. Acta Berlin*, 8, 165, (1967)

12 - K. FUKUI, T. YONEZAWA, H. SHINGU, *J. Chem. Phys. 20* 722 (1952)
K. FUKUI, T. YONEZAWA, C. NASATA, H. SHINSU ibid 22, 1433 (1954)
K. FUKUI, *Revue "Molecular orbitals in chemistry, Physics and Biology*
P.O. LOWDIN et B. PULLMANN, *Acad. Press New York* (1964) p.p.513 - 537

13 - K. FUKUI, C. NAGATA, T. YONEZAWA, H. KATO, K. MOROKUMA, *J. Chem. Phys.* 31, 287 (1959)

K. FUKUI, H. FUJIMOTO, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 41, 1989 (1968)

14 - T. INUKAI, H. SATO, T. KOJIMA, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 45, 891, (1972)

15 - R. SUSTMANN, *Tetrahedron Lett. 2717 (1971)*

16 - M. BORN J.R. OPPENHEIMER, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927)

17 - D.R. HARTREE, *Proc. Can. Phil. Soc.* 24,89 (1928)

V. FOCK, *Z. Physik*, 61, 126 (1930)

18 - E. HUCKEL, *Z. Physik*, 70, 204 (1931), 76, 628 (1932)

19 - R. HOFFMANN, *J. Chem. Phys.* 39 1397 (1963)

20 - J. DEL BENE, H.H. JAFFE, *J. Chem. Phys.* 48, 1 807 (1968), 48 4050 (1968) 49, 1221 (1968)

21 - W.A. LATHAN, W.J. HEHRE, J.A. POPLE, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 808 (1971)

22 - I. JANO, *C.R. Acad. Sc. Paris* 261, 103 (1965)

23 - *Statistical Methods in Research and Production*
OWEN L. DAVIES, LONDON

24 - Y. LACROIX, *Analyse chimique, Interprétation des résultats par le calcul statistique* (Masson 1973)

25 - Tables of Interatomic Distances and configuration in molecules and ions *The Chemical Society, London (1965)*

CHAPITRE IV

INDICES STATIQUES ET REACTION DE DIELS ALDER

INTRODUCTION

IV.1 - CORRELATIONS EMPIRIQUES

IV.1.1. INFLUENCE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DU DIENE

a) Potentiel d'ionisation PI et énergie de la Haute Orbitale Moléculaire Occupée du diène (HOMO)

b) Effet du méthyle

c) Effet de l'hétéroatome

d) Effet du site de substitution du groupe fonctionnel X

- Remarque : Indice de délocalisation P_{1-4}

IV.1.2. INFLUENCE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DU DIENOPHILE

a) Relation générale

b) Effet du groupe fonctionnel X'

c) Effet du méthyle

IV.1.3. EFFET D'ENCOMBREMENT STERIQUE DES GROUPEMENTS X,X' ET R DANS LA REACTION D'ADDITION DES DIENES 1 ET 2 SUR L'ACROLEINE

CONCLUSION

IV.2 - APPLICATION DE LA THEORIE DES PERTURBATIONS : ORBITALES FRONTIERES

IV.2.1. ETAT ACTUEL DE LA QUESTION

a) Régiosélectivité

b) Substitution et réactivité

IV.2.2. RESULTATS OBTENUS

a) Régiosélectivité

b) Energie de perturbation et réactivité

- Corrélations statistiques

1. dièNophile variable - Diène constant
2. Diène variable - DièNophile constant

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE IV

INDICES STATIQUES ET REACTION DE DIELS ALDER

DETERMINATION DES INDICES STATIQUES ($P_{1=2}$ ET P_{1-4}), DU POTENTIEL D'IONISATION PI ET DE L'ELECTROAFFINITE Ag DE CHACUN DES CONSTITUANTS ENTRANT DANS LA REACTION DE DIELS ALDER.

INTRODUCTION

En Chimie théorique les premières tentatives d'interprétation de la réactivité chimique en fonction de la structure électronique ont été faites dans le cas de systèmes conjugués avec les approximations de Hückel.

Pour les hydrocarbures alternants, Daudel et Pullmann[1] ont défini et utilisé l'indice de valence libre. Daudel, Sandorfy, Vroeland, Yvan, Chalvet[2] ont établi une relation entre la barrière de potentiel $\Delta\varepsilon$ et l'indice de valence libre F_r par la méthode de mésomérie (états de spin) ; puis, Burkitt, Coulson, Longuet Higgins[3] ont effectué cette même étude à l'aide de la méthode L.C.A.O Hückel. L'indice de liaison P_{rs} a été défini par Coulson[4] dans le cadre de la méthode L.C.A.O.

Ces indices, que l'on appelle indices statiques, se rapportent aux molécules isolées avant la réaction, par opposition aux indices dynamiques qui traduisent les molécules au cours de la réaction. Ils ont été depuis universellement utilisés pour établir des corrélations empiriques avec des grandeurs mesurées.

Leur emploi est justifié "a postériori" par la possibilité d'interpréter l'expérience et d'en prévoir d'autres.

Le choix des indices que nous examinons dans la première partie de ce chapitre relève davantage de l'analyse (guidée par l'intuition) des phénomènes mis en jeu dans la réaction étudiée que d'une théorie reposant sur une base solide (comme la théorie des perturbations dont nous exploiterons les applications dans la seconde partie).

IV.1 - CORRELATIONS EMPIRIQUES

Les indices statiques définis dans le cadre des méthodes de la chimie théorique L.C.A.O.M.O sont de deux sortes. Ils s'expriment :

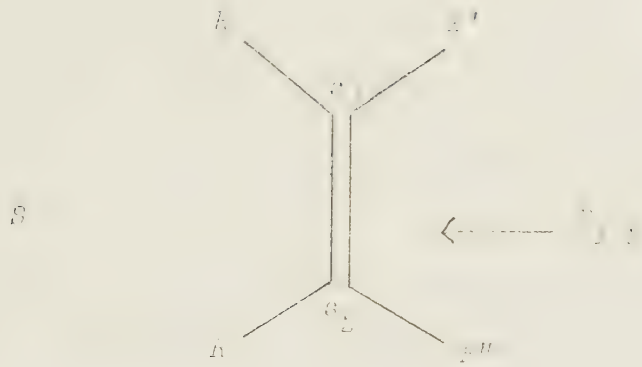
- Soit à partir des coefficients L.C.A.O. du développement des orbitales moléculaires sur la base des orbitales atomiques.
- Soit à partir des énergies associées aux orbitales moléculaires.

Les uns relèvent des fonctions propres, les autres des valeurs propres de l'hamiltonien monoélectronique. Celui-ci décrit l'énergie d'un électron dans le champ des autres électrons et des noyaux. Le choix des indices à utiliser dépend de la nature de la réaction étudiée.

Dans le cas qui nous préoccupe, il s'agit d'une réaction d'addition, nous verrons ultérieurement lors de l'examen de nos résultats, que dans notre système la réaction est d'autant plus aisée que l'indice de liaison $P_{1=2}$ (figure IV-1 (S)) est grand.

Il a été montré par R. Constanciel[5] que P_{1-4} figure IV-1 (R)) traduit dans un certain sens un indice de délocalisation à l'intérieur du diène ; au cours de notre étude nous avons calculé cet indice P_{1-4}.

Ceci suggère de faire appel respectivement à l'indice de liaison $\pi P_{1=2}$ et à l'indice de liaison entre atomes non liés P_{1-4}.



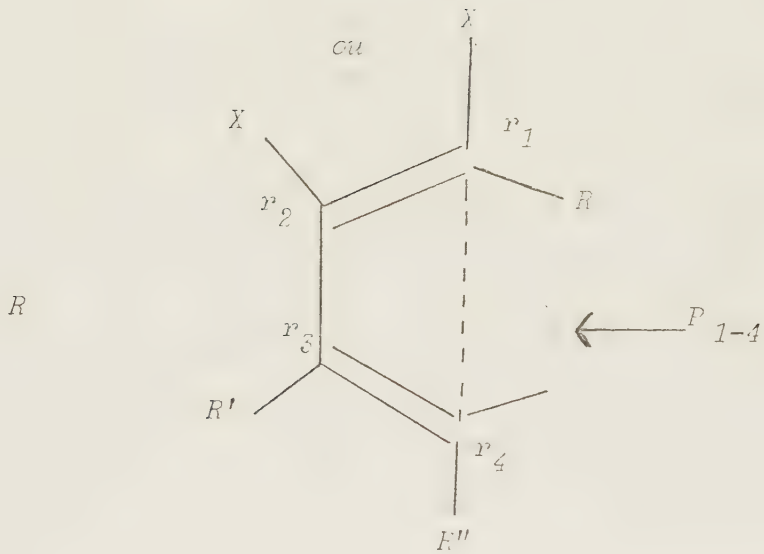


FIGURE 4 - 1

En tant que réaction donneur-accepteur : elle pourrait être aussi interprétée par le potentiel d'ionisation PI du donneur (diène) ou par l'électroaffinité Ag de l'accepteur (diénophile). Ces deux grandeurs sont calculées d'après les différences d'énergie entre la molécule neutre et l'ion négatif (Ag), entre l'ion positif et la molécule neutre (PI).

Les corrélations des indices $P_{1=2}$, PI et Ag avec la constante de vitesse de réaction (Log k) vont être établies.

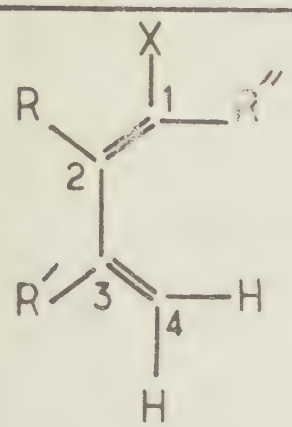
- pour un diénophile constant :
  l'acroléine, avec les divers diènes 1 et 2 (tableau IV-1)
- pour un diène constant : l'éthoxy-1 butadiène 1-3, avec les divers diénophiles mentionnés dans le tableau IV-2)

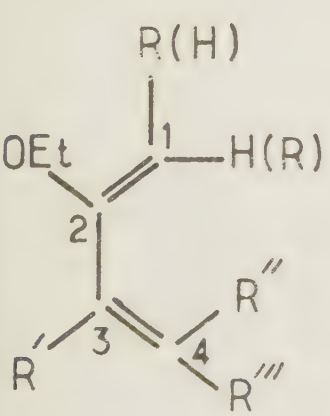
IV.1.1. INFLUENCE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DU DIENE

a) Potentiel d'ionisation PI et énergie de la Haute Orbitale Moléculaire occupée du diène (H.O.M.O)

Si on admet la validité du théorème de Koopmans, c'est à dire la correspondance entre la H.O.M.O et le PI, on peut dans ce cas considérer le potentiel d'ionisation comme un indice statique.

TABLEAU IV - 1

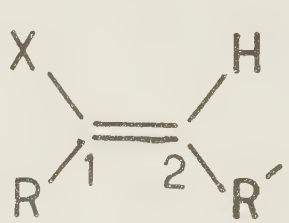
Formule	Substituants X, R, R′							
$CH_2^{4}=C(R')^{3}-C(R)^{2}=CH^{1}-X$	a_1	b_1	c_1	d_1	e_1	f_1	g_1	h_1
 X	OEt	OEt	OEt	OEt	SEt	$O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	OEt	OEt
R	H	H	CH_3	CH_3	H	H	H	H
R′	H	CH_3	H	CH_3	CH_3	H	H	CH_3
R″	H	H	H	H	H	H	CH_3	CH_3

Formule	Substituants R, R′, R″					
$R''-CR'''^{4}=C(R')^{3}-C(OEt)^{2}=CH^{1}-R$	a_2	b_2	c_2	d_2	e_2	f_2
 R	H	H	H	CH_3	CH_3	H
R′	H	H	CH_3	H	H	H
R″	H	CH_3	H	H	CH_3	CH_3
R‴	H	H	H	H	H	CH_3

Description et nomenclature des différents produits étudiés dans la série des diènes 1 et diènes 2.

TABLEAU IV - 2

Formule	Substituants X', R, R'			
$R'^{2}CH=C^{1}(R)X'$	a	b	c	d
X'	CHO	CHO	CHO	CHO
R	H	CH_3	H	CH_3
R'	H	H	CH_3	CH_3
X'	COOH	COOH		
R	H	CH_3		
R'	H	H		
X'	$COCH_3$	$COCH_3$	$COCH_3$	$COCH_3$
R	H	CH_3	H	CH_3
R'	H	H	CH_3	CH_3
X'	$COOCH_3$	$COOCH_3$		
R	H	CH_3		
R'	H	H		
X'	CN	CN		
R	H	CH_3		
R'	H	H		



Description et nomenclature des divers diènophiles étudiés

Comme exemple nous avons porté dans le tableau IV-3' les valeurs H.O.M.O. et P.I correspondant aux produits butadiène s-trans et s-cis et ethoxy 1 butadiène s-cis. Pour les potentiels d'ionisation nous avons reporté nos résultats obtenus dans le cadre de la méthode C.N.D.O./ S et les valeurs mesurées par photoionisation et spectroscopie trouvées dans la littérature[7], celle marquée par un * a été prise par référence sur un diène porteur d'un groupement fonctionnel X = OCH_3.

Nous pouvons dans notre série admettre la validité du théorème de Koopmanns et considérer cet indice comme un indice statique. On peut observer une diminution de l'énergie d'ionisation PI lorsque l'on passe du butadiène s-trans en s-cis et, lorsque ce dernier est substitué par un groupement X : éthoxyle.

Produits	HOMO en ev	PI calculé en ev	PI mesuré en ev
$CH_2 = CH - CH = CH_2$ (s-trans)	-9.395	9.0417	9.07
$CH_2 = CH - CH = CH_2$ (s-cis)	-9.375	9.0205	8.75
$CH_2 = CH - CH = CH(X = OEt)$	-8.98	8.61271	8.21*

Tableau IV-3'

b) Effet du méthyle

Le tableau IV-3 donne le potentiel d'ionisation PI comparé à la constante de vitesse k dans la série des diènes 1 et 2 ; cet indice englobe la structure électronique totale du système.

Sur cet indice PI on remarque d'une façon générale que la présence d'un méthyle abaisse le potentiel d'ionisation. Un effet

TABLEAU IV - 3

Composés	10^6 k $l\ mole^{-1}s^{-1}$	Log K	Δ Log k	E_a Kcal/mole	PI en ev	Δ PI en ev
CH_2=CH - CH=CH_2 (S-trans)					8.0417	
CH_2=CH - CH=CH_2 (S-cis)					8.0205	
I CH_2=CH-CH=CHOEt (q_1)	107.30	2.03		12.8	8.0127	
II H H CH_3 H (c_1)	99.	1.995	-0.035	12.4	8.305	-0.31
III H CH_3 H H (b_1)	408.6	2.611	0.581	12.8	8.387	-0.225
IV H CH_3 CH_3 H (d_1)	464.2	2.667	0.637	12.6	8.125	-0.489
4 3 2 1						
V CH_2=CH-C(OEt)=CH_2	9.78	0.99		12.4	8.515	
VI H CH_3 H	12.8	1.107	0.117	11.9	8.399	-0.116
VII CH_3 H H	52.	1.716	0.726	13.5	8.293	-0.222
VIII H H CH_3	57.5	1.759	0.769	11.	8.117	-0.398
IX CH_3 H CH_3	272.4	2.435	1.445	11.5	7.934	-0.581

Constantes de vitesse (65°), Energies d'activation et potentiel d'ionisation de la réaction des diènes 1 et 2 sur l'acroléine.

d'additivité lors de la substitution de deux méthyles sur la chaine diénique est mis en évidence dans ces deux séries dièmes 1 et 2.

Malgré toutes ces observations il nous est difficile de discuter quantitativement des effets de la méthylation dans les deux séries, celles-ci n'étant pas directement comparables.

On aurait pu s'attendre à un comportement analogue des deux séries ayant des composés diversement substitués à l'égard de la réactivité, ceci compte tenu du même nombre et de la même nature des atomes mis en jeu (Tableau IV-3).

Or il n'en est rien : (Figure IV-7)

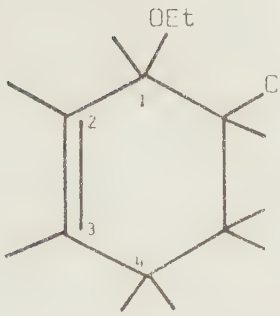
- L'effet de site attendu ne se retrouve dans aucune des deux séries.
- L'effet sur la réactivité diffère beaucoup d'une série à l'autre.

Il nous faut donc rechercher les divergences de comportement sur la réactivité dans des effets :

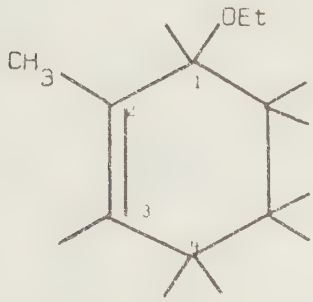
- soit ponctuels. C'est à dire au niveau des perturbations sur les atomes attaqués lors de la réaction dans son stade initial.
- soit stériques (Figure IV-5) au niveau de la formation du complexe intermédiaire plus ou moins gênée par la présence des deux groupes X et R .

c) Effet de l'hétéroatome

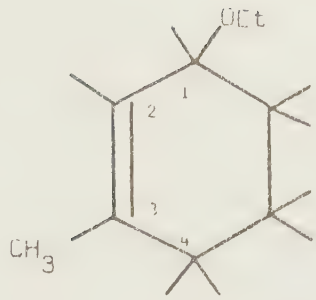
En absence de résultats expérimentaux pour le groupe fonctionnel amine ($N\begin{matrix}et\\et\end{matrix}$) , nous ne donnons (Tableau IV-4) que les seuls effets relatifs aux groupements OEt et O-Acétoxy. La réactivité du diène substitué par O-Acétoxy décroit d'un facteur 10,

I 

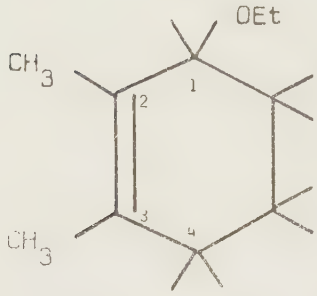
k = 107.3

II 

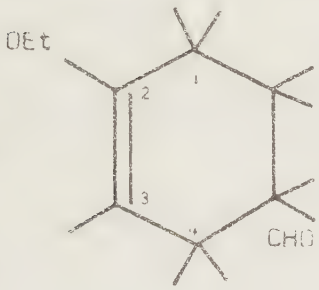
k = 99.

III 

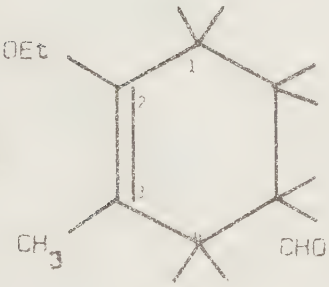
k = 408.6

IV 

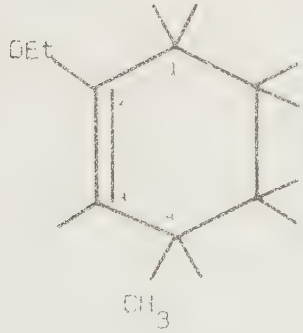
k = 464.2

V 

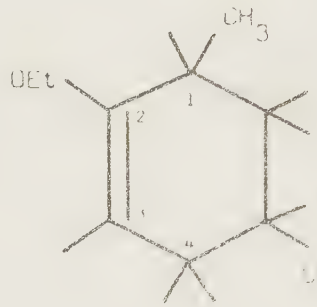
k = 9.78

VI 

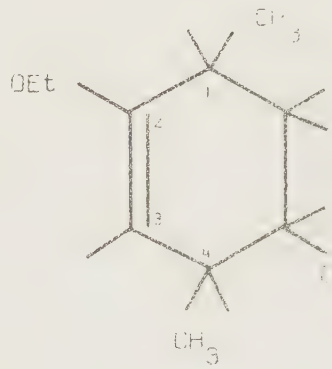
k = 12.8

VII 

k = 52.

VIII 

k = 57.5

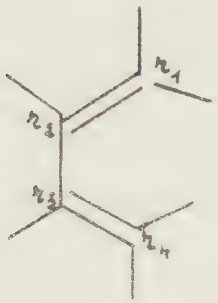
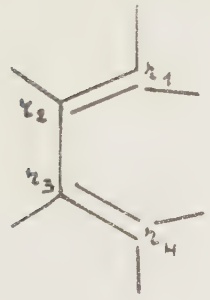
IX 

k = 272.4

Figure IV - 5

Produits de la cycloaddition des diènes 1 et des diènes 2 avec l'acroléine (les constantes de vitesse k sont données en l mole^{-1} s^{-1})

TABLEAU IV - 4

		10^6 k l mole^{-1} s^{-1}	P I ev
a_1	OEt 	107.3	8.6127
f_1	O-Acetoxy 	9.9 Δ k = 97.4	8.8128 Δ P I = 0.20 ev

Effet de l'hétéroatome

k constante de vitesse, PI Potentiel d'ionisation

alors que le potentiel d'ionisation augmente de 0,20 ev; ce qui met en évidence le rôle de cet indice PI.

La géométrie du produit f_1 a été optimisée en employant la méthode C.N.D.O./S ; la conformation la plus stable du diène contenant le groupement O-Acétoxy a été trouvée s-cis, (le C = O se trouve en s-cis par rapport à la double liaison $r_1 = r_2$ du diène (figure IV-6)

Après cette analyse préliminaire du comportement des deux séries diène 1 et 2 substitués par un groupe fonctionnel X et par des alkyles, il apparaît difficile de tenter des corrélations en tenant compte de tous ces substituants; les résultats sur les séries séparées devraient donner de meilleurs coefficients.

d) Effet du site de substitution du groupe fonctionnel X

Lors de l'analyse de l'influence du méthyle sur la réactivité, nous avons noté une différence de comportement entre les diènes 1 et 2 . Malgré la remarque précédente nous avons fait une tentative de corrélation linéaire entre le potentiel d'ionisation et l'ensemble des valeurs expérimentales de Log k sans distinction entre les deux séries. Ceci a conduit en effet à de très mauvais résultats (r=0.61) (Figure IV-7). La correction due à l'effet d'environnement des entités R et S ne modifie pas ces conclusions.

Bien que la réaction ait lieu en phase liquide sans solvant, nous considérerons que sur les deux molécules R et S l'environnement du milieu agit comme un continuum,et sera traité comme un solvant classique.

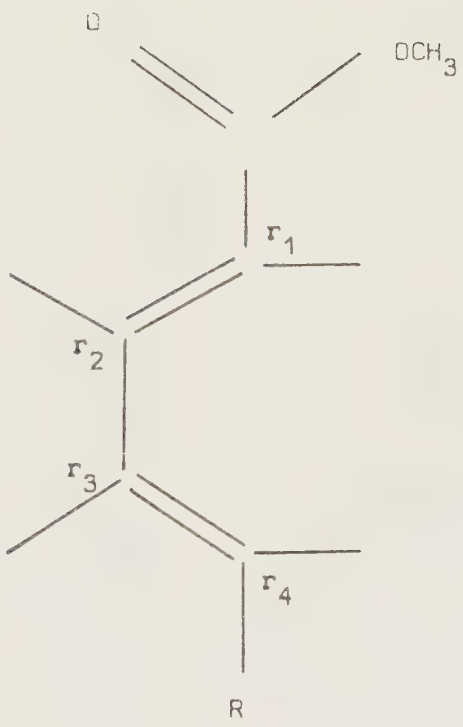


Figure IV - 6

Conformation du groupement fonctionnel O-Acétoxy dans le diène

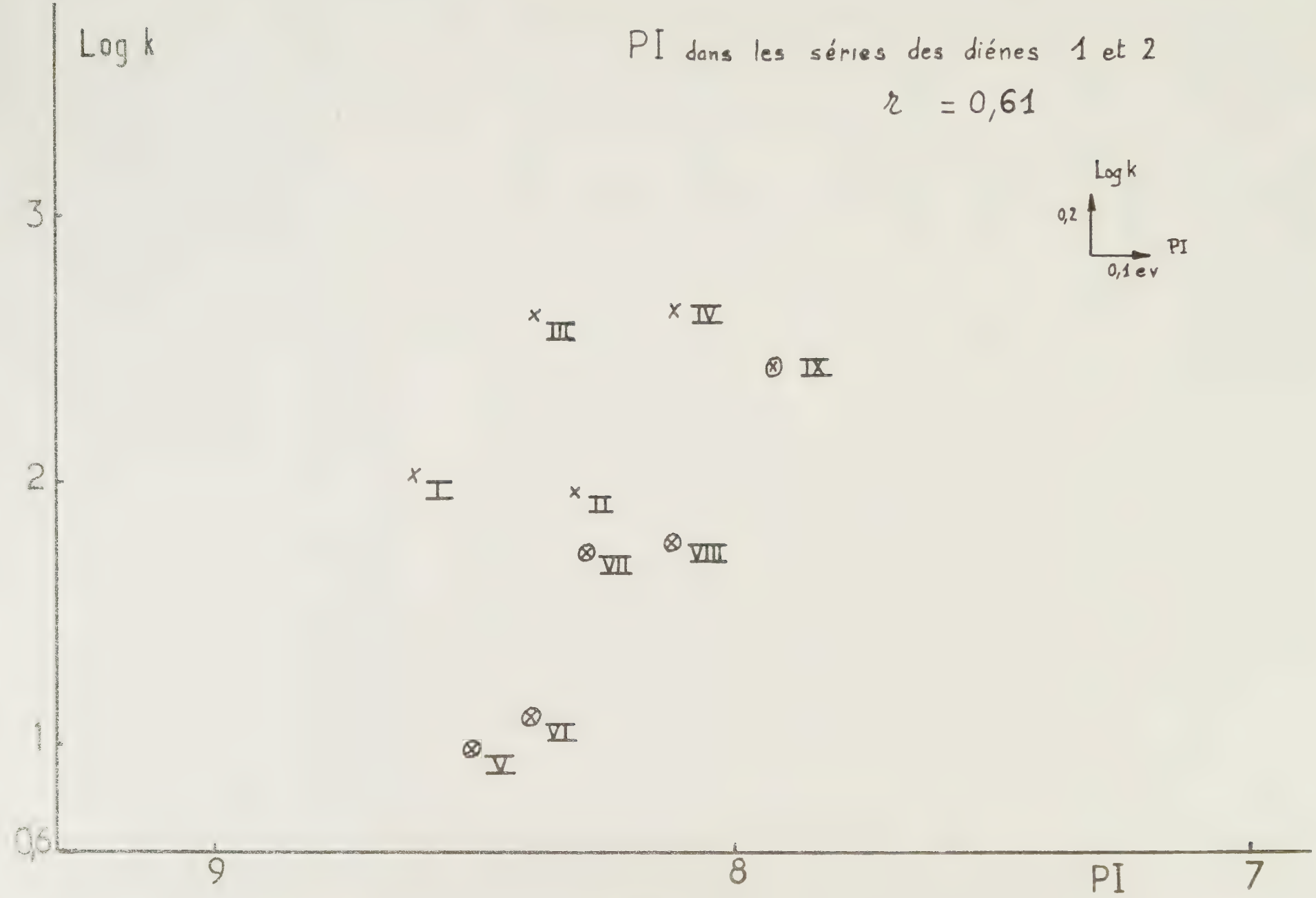

Log k
PI dans les séries des diénes 1 et 2
r = 0,61
Log k
0,2
PI
0,1 ev
3
2
1
0,6
9
8
7
PI
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX

Figure IV - 7

Si nous appliquons maintenant un calcul analogue, d'une part à la série des diènes 1 et, d'autre part à la série des diènes 2, on trouve les relations linéaires suivantes :

Diènes 1 (Figure IV-8)

- sans correction de l'effet d'environnement.

$$\text{Log } k = -2\ (\pm\ 0.8)\ PI + 22\ (\pm\ 7)$$

avec $r = 0.91$

- avec correction de l'effet d'environnement.

$$\text{Log } k = -0.5\ (\pm\ 0.1)\ PI + 8\ (\pm\ 1)$$

avec $r = 0.97$

Diènes 2 (Figure IV-9)

- sans correction de l'effet d'environnement.

$$\text{Log } k = -2.4\ (\pm\ 0.4)\ PI + 22\ (\pm\ 3)$$

avec $r = 0.96$

- avec correction de l'effet d'environnement

$$\text{Log } k = -1.8\ (\pm\ 0.3)\ PI + 22\ (\pm\ 3)$$

avec $r = 0.95$

Ces corrélations sont satisfaisantes et soulignent bien le rôle de la structure électronique dans chacune des deux séries prises séparément.

Ces résultats permettent de conclure que les variations de structure électronique des molécules isolées ne sont pas responsables des divergences d'une série à l'autre; il faut peut-être rechercher l'origine de ces divergences au niveau de la formation

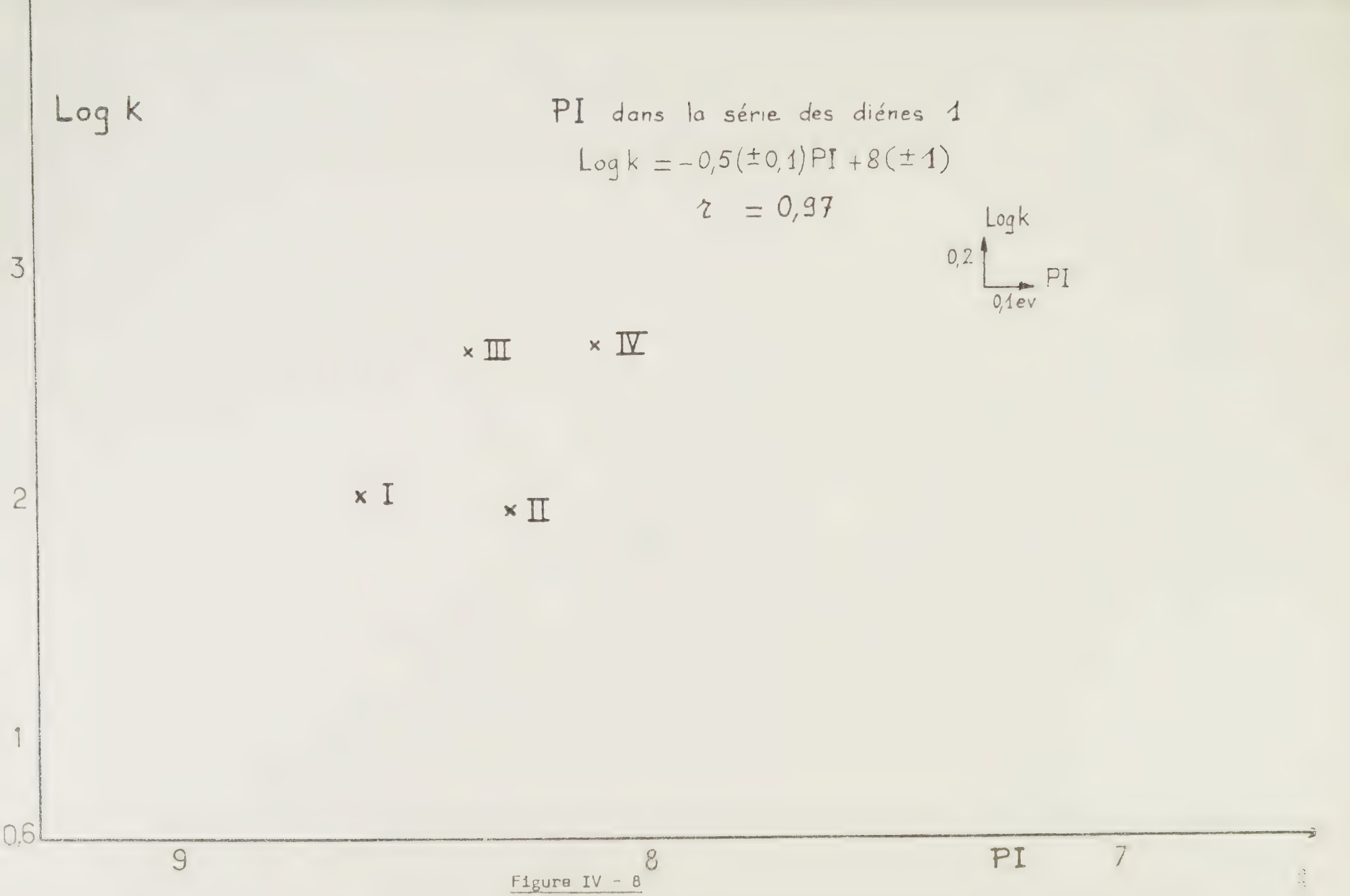

Log k
PI dans la série des diénes 1
Log k = −0,5(±0,1)PI +8(±1)
r = 0,97
Log k
0,2
PI
0,1ev
3
2
1
0,6
× III
× IV
× I
× II
9
8
PI
7

Figure IV - 8

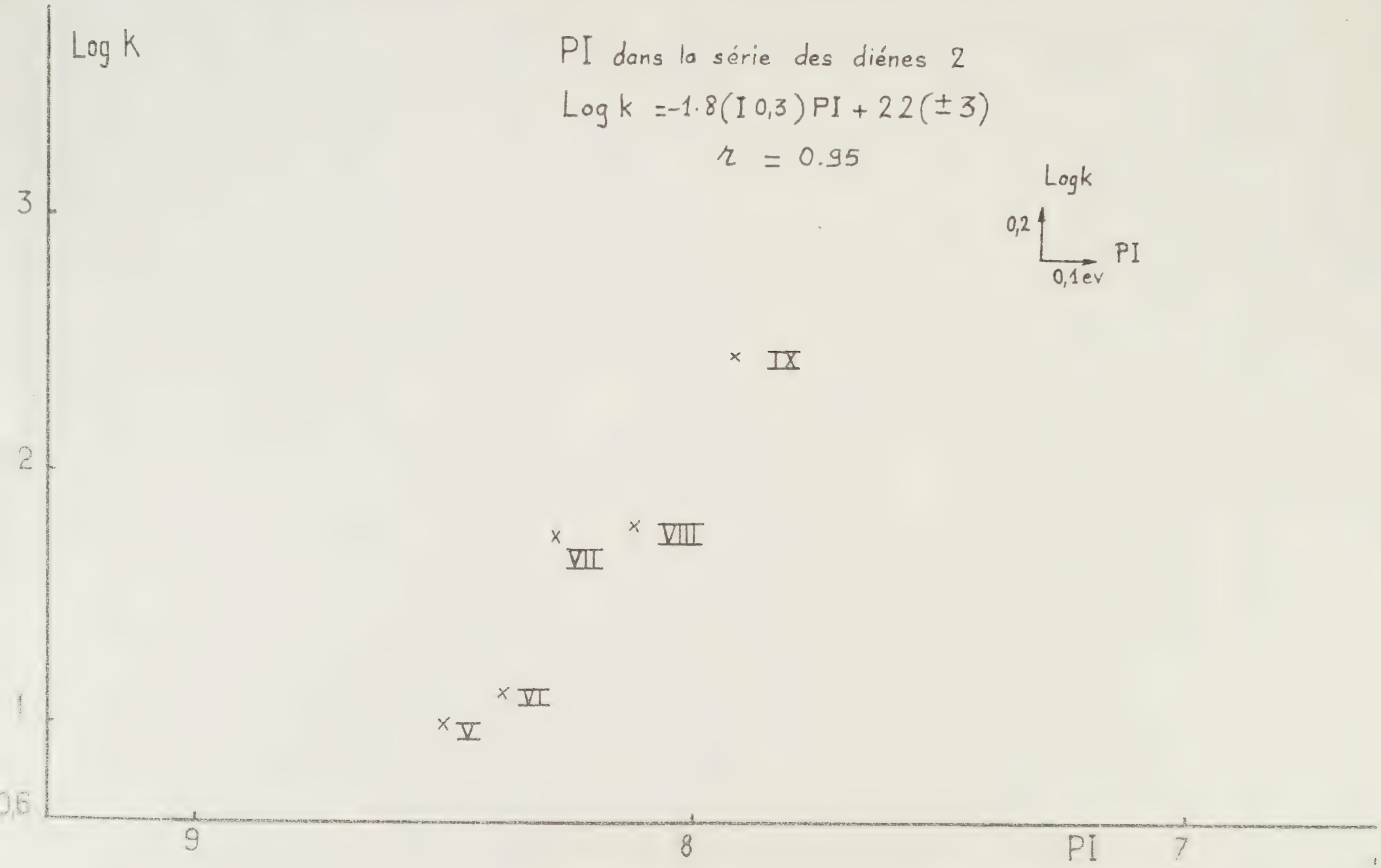

Log K
PI dans la série des diénes 2
Log k =-1·8(I 0,3) PI + 22(± 3)
r = 0.95
Logk
0,2
PI
0,1ev
3
2
1
0,6
IX
VIII
VII
VI
V
9
8
PI
7

Figure IV - 9

du complexe intermédiaire en considérant divers modes d'approche pour les réactifs.

Il apparait en plus intéressant de noter l'influence de l'environnement dans la réactivité des deux séries; s'il est sans effet (dispersion analogue des points de corrélation) dans le cas des dièmes 2, il a un effet notable sur les dièmes 1 puisque, le fait d'en tenir compte dans le calcul de PI améliore le coefficient du régression r (celui-ci passe de 0.91 à 0.97).

Remarque : Indice de délocalisation P_{1-4}

Nous n'avons pas mis en évidence de corrélation entre l'indice P_{1-4} (Figure IV-1(R)) et Log k comme Epstein[9] le préconise en relation avec l'énergie de paralocalisation L_{1-4} introduite par Brown[10]; ce paramètre a été utilisé dans des corrélations avec Log k dans la réaction de Diels Alder par Dewar[11], Konovalov[12] et Fukui[13].

L'absence de corrélation entre P_{1-4} et Log k pour les deux séries prises isolément ou dans leur ensemble nous incite à le rejeter en tant que paramètre de structure électronique.

Son utilisation à l'étude de réactivité dans les cycloadditions nous semble critiquable, d'ailleurs il a été montré[14] que la relation entre P_{1-4} (plus la somme des valences libres en r_1 et r_4) et l'énergie de paralocalisation n'existe que, sauf coincidence accidentelle pour les hydrocarbures alternants, ce qui n'est pas notre cas.

IV.1.2. INFLUENCE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DU DIENOPHILE

a) Relation générale

Le tableau IV-5 regroupe les valeurs expérimentales (Log k) et théoriques ($P_{1=2}$ et Ag) pour l'ensemble des diénophiles.

Les courbes (Figure IV-10 et IV-11), Log k = f($P_{1=2}$) et Log k = f(Ag) traduisent une corrélation linéaire entre l'aptitude du diénophile à l'addition; et son pouvoir électro-accepteur avec la réactivité; nous avons obtenu les relations linéaires suivantes :

IV-1 $\text{Log } k = 73\ (\pm 20)\ P_{1=2} - 66\ (\pm 19)$

avec $\underline{r = 0.74}$

IV-2 $\text{Log } k = 9\ (\pm 1)\ Ag - 39\ (\pm 6)$

avec $\underline{r = 0.90}$

On peut remarquer que $P_{1=2}$ et Ag sont des grandeurs indépendantes (Figure IV-12). Aussi proposons nous une corrélation statistique à trois variables pour décrire l'ensemble des phénomènes, nous obtenons la relation suivante :

IV-3 $\text{Log } k = 37\ P_{1=2} + 6\ Ag - 61$

La courbe de la figure IV-13 donne la corrélation $\text{Log } k_{théo} = f\ \text{Log } k_{exp}$ pour la relation IV-3. On a trouvé une pente pour les valeurs de Log k calculées selon IV-3 égale à 1 ± 0.09 avec un coefficient de corrélation $\underline{r = 0.95}$.

La courbe IV-13 peut être considérée comme courbe d'étalon-

TABLEAU IV-5

Diénophile 2' 1' X'	Log k	Δ Log k	-Ag(e v)	ΔA_g (e v)	$P_{1=2}$
$CH_2 = CH_2$			1.81		
1 $CH_2 = CH - CHO$	4.03		4.81		0.949
2 CH_3	2.9	1.13	4.67	0.14	0.9407
3 CH_3	1.7	2.33	4.62	0.19	0.9268
4 CH_3 CH_3	0.6	3.43	4.49	0.32	0.9219
5 $CH_2 = CH - COOH$	3.65		4.74		0.9516
6 CH_3	2.4	1.25	4.59	0.15	0.9451
7 $CH_2 = CH - COCH_3$	3.4149		4.70 (4.63)		0.9529
8 CH_3	2.309	1.105	4.55	0.15	0.9442
9 CH_3	1.5224	1.89	4.51(4.73)	0.19	0.9309
$(CH_3)_2$	0.17	3.24	4.14	0.56	
10 $CH_2 = CH - COOCH_3$	2.6		4.68 (4.73)		0.9526
11 CH_3	1.4	1.2	4.53	0.15	0.9457
12 $CH_2 = CH - C \equiv N$	2.604		4.61		0.9509
13 CH_3	1.444	1.16	4.404	0.20	0.9428

- *Constantes de vitesses (65°), Affinité électronique Ag, indices de liaison $P_{1=2}$, dans la série acrylique et méthyle des diénophiles.*

(les nombres entre parenthèses sont relatifs à une conformation scis de $COCH_3$ ou $COOCH_3$)

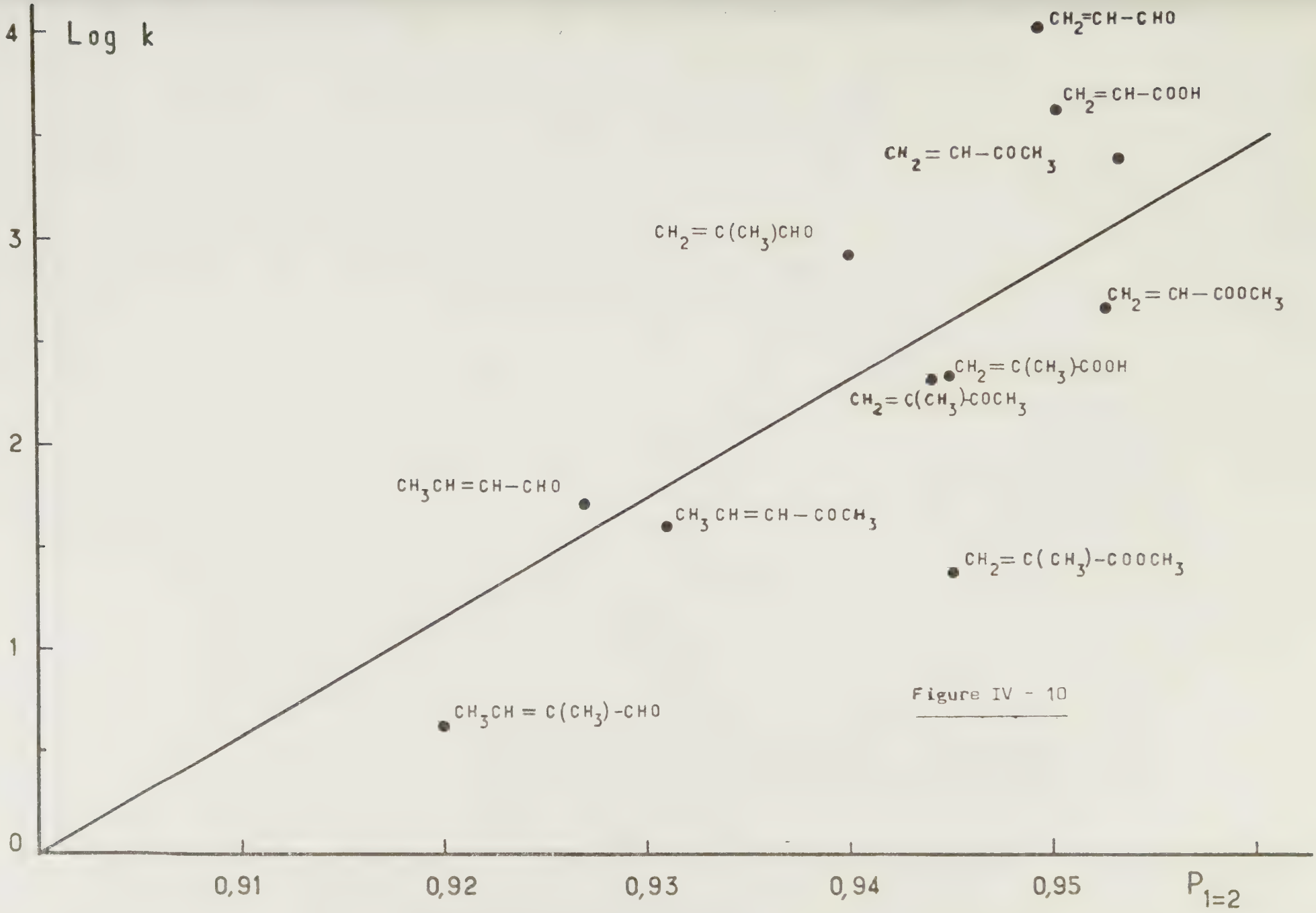


Figure IV - 10

Log k = 73 ($\pm$ 20) $P_{1=2}$ - 66 ($\pm$ 19) r = 0.74

Log k = $f(P_{1=2})$ dans la série des diénophiles.

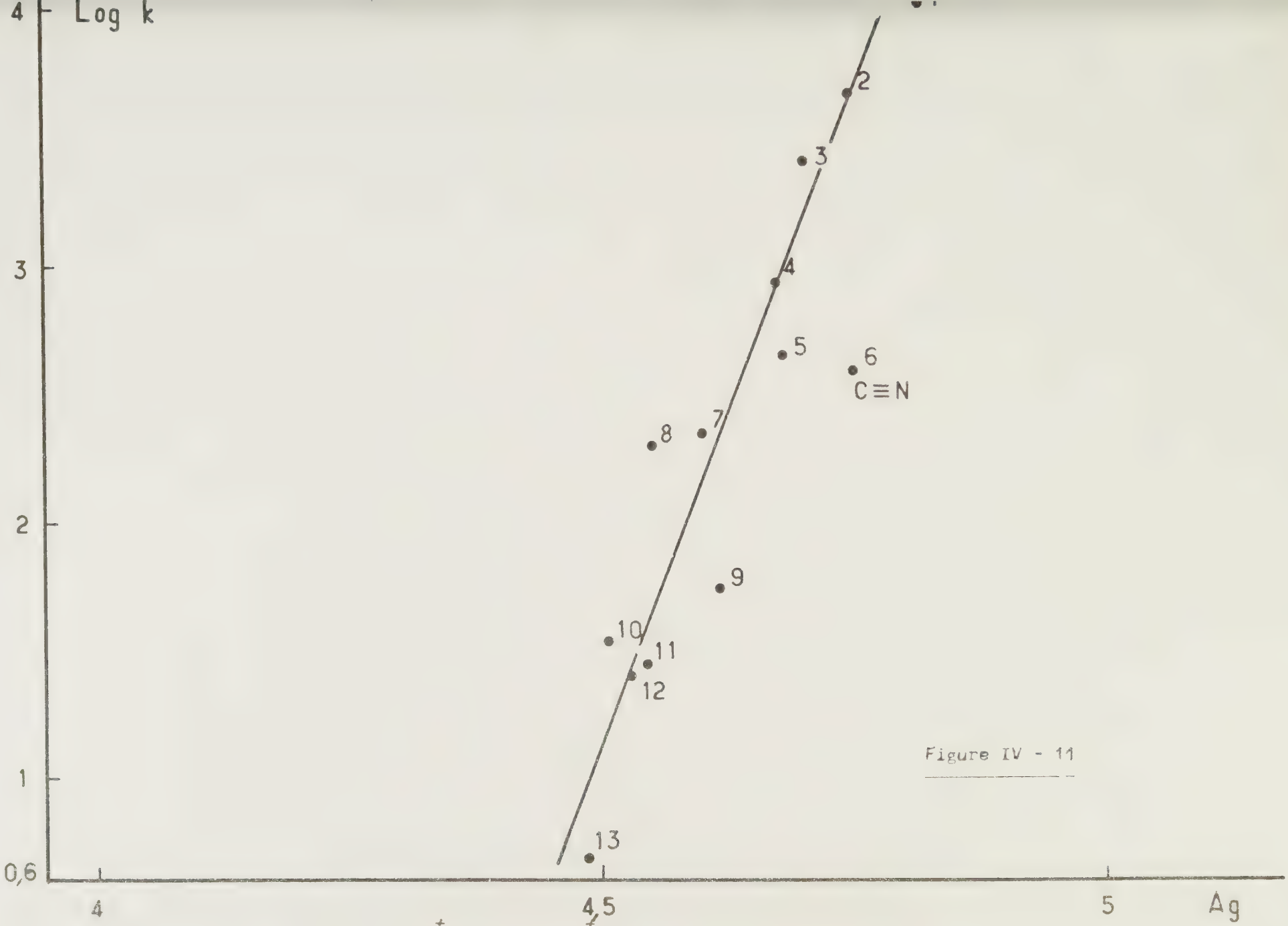


Figure IV - 11

$Log\ k = 9\ (\pm\ 1)\ Ag - 39\ (\pm\ 6)$ $\qquad r = 0.90$

Log k = f(Ag) dans la série des diènophiles

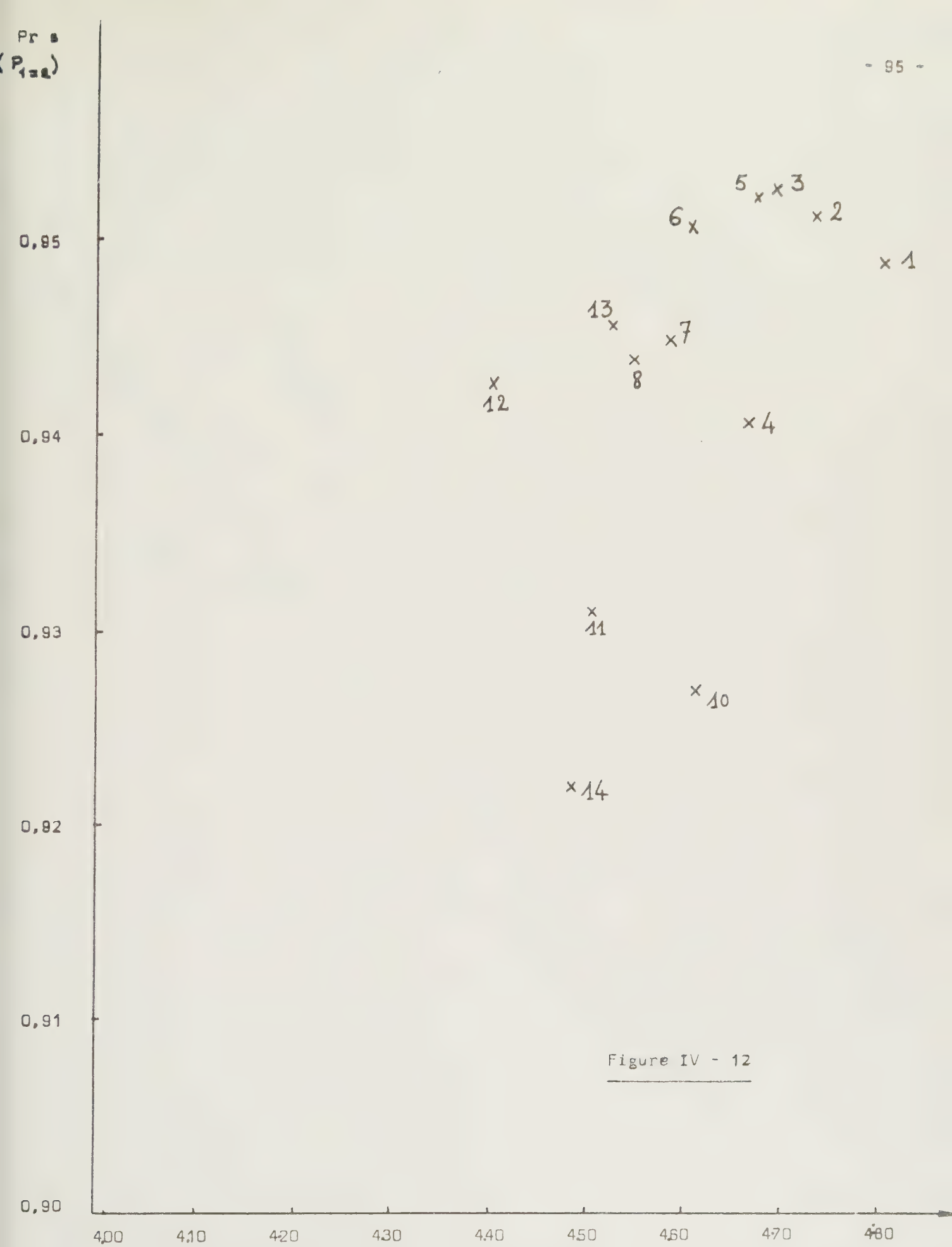


Figure IV - 12

Indice de liaison $P_{1=2}$ et Affinité électronique Ag dans la série des dièmophiles. ($P_{1=2} = f(Ag)$)

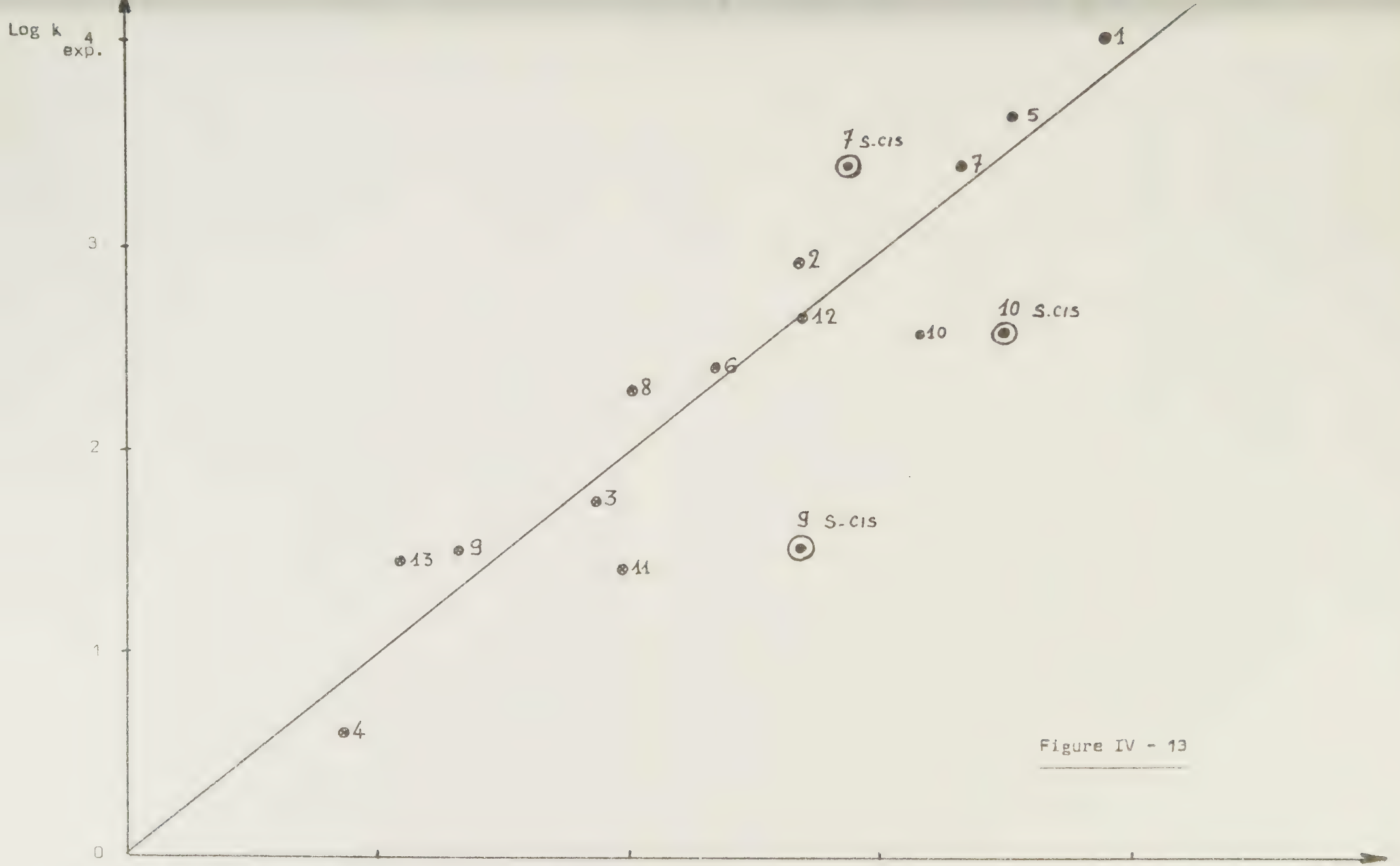


Figure IV - 13

$Log\ K_{Théo} = f(Log\ K_{exp})$ *selon l'équation* $Log\ k = 37\ P_{1=2} + 6\ Ag - 61$

◉ *Conformation S - Cis*

● *Conformation S - Trans*

nage pour prévoir la réactivité d'un diénophile vis à vis de l'éthoxy 1 butadiène 1-3, dans les mêmes conditions expérimentales.

Nous verrons plus loin l'emploi qu'on peut en faire pour une étude conformationnelle.

b) Effet du groupement fonctionnel X'

Dans le tableau IV-6, en se limitant au philodiène porteur d'un seul groupe fonctionnel X' et en l'absence d'autre substituant on a mis en évidence un parallélisme de comportement expérimental Log k et théorique Ag des groupes fonctionnels suivants, classés par ordre décroissant de réactivité,

$$CHO > COOH > COCH_3 > COOCH_3 > CN$$

Cet ordre est difficile à relier au caractère attracteur du substituant caractérisé, par exemple par les constantes de Hammett ou de Taft[8].

Nous avons étudié l'influence sur le calcul de Ag de la conformation s-cis, s-trans du groupe fonctionnel X' dans les composés (7) $CH_2 = CH - \underset{\underset{COCH_3}{|}}{\overset{X'}{|}}$, (11) $CH_2 = CH - \underset{\underset{COOCH_3}{|}}{\overset{X'}{|}}$ et (9) $CH_3CH = CH - \underset{\underset{COCH_3}{|}}{\overset{X'}{|}}$.

Nous présentons entre parenthèses, dans la colonne Ag du Tableau IV-5, les valeurs calculées pour la conformation s-cis. On voit sur les trois exemples traités l'importance de la conformation dans le calcul de Ag, pour la cohérence de la corrélation avec l'expérience; et ce fait est d'autant plus notable que le choix de la conformation n'affecte pas les valeurs de $P_{1=2}$.

Le calcul confirme que la cétone $CH_3CH = CH - \underset{\underset{COCH_3}{|}}{\overset{X'}{|}}$ a la conformation du groupement fonctionnel X' s-trans, représentée

	Ag (en ev)	Log k.
$CH_2 = CH - \boxed{COOH}$	- 4.75	3.65
$CH_2 = CH - \boxed{COCH_3}$	- 4.70	3.415
11. $CH_2 = CH - \boxed{COOCH_3}$	- 4.68	2.66
[illegible]	[illegible]	[illegible]
$CH_2 - CH_2$	- 1.81	

Indice statique électronique Ag et Log k dans la substitution acrylique des diènophiles.

(fig.IV 14 (1)), comme cela a été

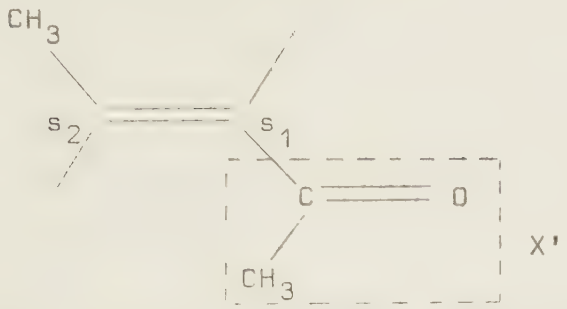


fig.IV-14(1)

trouvé expérimentalement ; la valeur calculée de Log $k_{théo}$ à l'aide de la formule IV-3 (2,9) pour le diène fonctionnel (7) CH_2= CH CO CH_3 a été trouvée trop basse pour la conformation s-cis du groupement X' (fig.IV-14(2))

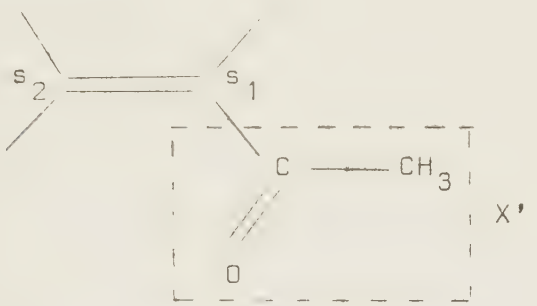


fig. IV-14(2)

elle donne le point 7 s-cis sur la courbe d'étalonnage (Figure IV-13) nous suggérons alors une conformation s-trans pour la cétone (Fig.IV-14(3)) et l'esther non méthylé (Fig IV-14(4)). Les conformations

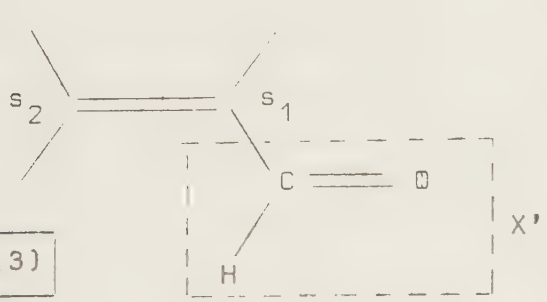


fig.IV-14(3)

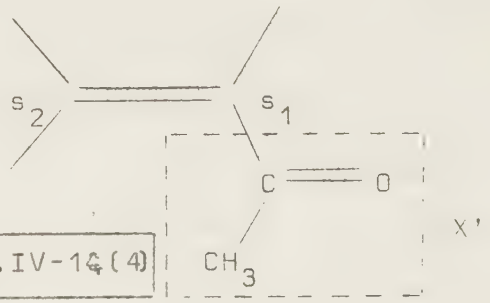


fig.IV-14(4)

s-cis correspondent aux trois points aberrants se trouvant portés sur la figure IV-13 D'autre part, le composé 11 calculé s-trans s'éloigne de la courbe, ce qui conduit à penser qu'il pourrait avoir une conformation intermédiaire s-cis, s-trans.

Comme méthode complémentaire d'analyse de pourcentage de conformères s-cis, s-trans, nous proposons l'emploi de la courbe d'étalonnage (Figure IV-1_3).

Ainsi la détermination d'une valeur de Ag à partir de Log k (expérimental) et de la relation IV-3 serait la moyenne pondérée des valeurs calculées pour chacune des conformations affectées des populations respectives s-cis, s-trans.

$Ag(exp) = Ag(s\text{-}cis).\ x + Ag(s\text{-}trans)\ (1-x)$.

c) Effet du méthyle

D'après le tableau IV-5, il est possible de comparer les incréments dus aux méthyles à l'aide des valeurs de Δ Log k et Δ Ag (l'effet étant donné par référence au diénophile $CH_2=CH-X'$ de chaque groupe fonctionnel). Nous avons reporté dans ce même tableau le composé éthylénique avec son électroaffinité Ag, nous constatons bien que l'éthylène est un diénophile médiocre.

La théorie et l'expérience s'accordent pour souligner l'influence du site de substitution. L'effet est invariant pour un site donné par rapport au groupe fonctionnel et une règle d'additivité peut être établie en raison de l'excellent accord obtenu entre la théorie et l'expérience.

IV.1.3. EFFET D'ENCOMBREMENT STERIQUE DES GROUPEMENTS X, X' ET R DANS LA REACTION D'ADDITION DES DIENES 1 ET 2 SUR L'ACROLEINE

Nous avons reporté sur la figure IV- 6 les produits RS résultants de la cycloaddition des dièmes 1 et dièmes 2 sur l'acroléine et leurs constantes de vitesse respectives.

- Dans la série des dièmes 1, on peut noter dans le complexe II l'effet dû à la proximité des deux groupes fonctionnels, X=OC_2H_5 et R=CH_3 en R_2 . Celle-ci provoque une diminution de la constante de vitesse k, par comparaison avec le composé III, où R=CH_3 en R_3 entraîne une augmentation importante de la réactivité. Il faut tenir compte également de l'effet donneur du méthyle comme en rend compte la théorie (abaissement du PI de -0.225 ev), celle-ci prévoyait un effet plus important pour le composé II (abaissement de PI -0.31 ev).

On pourrait penser dans ce cas à un effet d'encombrement stérique lors de la formation du complexe intermédiaire gêné lors de l'approche des deux produits R et S.

- Dans la série des dièmes 2, si nous observons la réactivité (k) du composé VI par comparaison avec les composés VII et VIII, nous pouvons faire les remarques suivantes : la présence d'un CH_3 en R_3 proche d'un groupement OC_2H_5 n'augmente que très légèrement la réactivité de VI, lorsque ces mêmes dièmes sont substitués par un méthyle en r_4 (VII) ou r_1 (VIII) on note une augmentation à peu près du même ordre de grandeur. La réactivité du composé IX est très nettement favorisée par la présence à la fois en r_1 et r_4 d'un groupe CH_3 (réactivité augmentée d'un facteur 5 par référence aux produits VII et VIII) Dans cette série des dièmes 2 la théorie met bien en évidence l'effet de la méthylation en bon accord avec la réactivité k .

CONCLUSION

Nous avons vu successivement dans ce chapitre les effets des méthyles R, de l'hétéroatome X, du site de substitution du groupe fonctionnel X, de l'environnement sur le calcul de PI.

Nous pouvons en tirer déjà certaines conclusions :

Il y a une influence nette de l'effet d'environnement dans la série des diènes 1, puisque le fait d'en tenir compte dans le calcul de PI améliore le coefficient de corrélation r. D'autre part on a pu observer que la présence d'un méthyle a pour effet d'abaisser le potentiel d'ionisation PI et que cet abaissement est additif s'il y a présence d'un méthyle sur deux des sites de la chaîne diénique.

Pour les effets de substitution sur la base de la structure à l'aide des indices qui les caractérisent, aucune interprétation possible n'a pu être faite pour les différence de comportements dans les deux séries des diènes 1 et 2 ; il en résulte que cette différence de comportement n'est pas provoquée par la représentation de la structure électronique de ces deux séries.

Nous chercherons dans la suite de ce travail, l'origine de ces effets dans une différence de mécanisme de réaction des deux séries ; soit par un mode d'approche concertée (en un temps) soit par un mode d'approche non concertée (en deux temps). Cette étape

tiendra compte de la dynamique même de la réaction lors de l'approche de nos deux produits, diène et diénophile.

Quant à l'origine des effets de substitution sur l'éthylène vis à vis de la réactivité, nos résultats montrent qu'elle peut se rechercher dans des modifications de structure électronique dont cette théorie rend compte exclusivement. En particulier, une excellente corrélation a été mise en évidence entre d'une part la réactivité (constante de vitesse k), d'autre part le caractère de double liaison $P_{1=2}$ et l'affinité électronique Ag du diénophile. Nous avons montré que le calcul de Ag était très sensible à la conformation du groupe fonctionnel et, qu'en conséquence nous pouvions utiliser cette corrélation établie pour prévoir les conformations les plus réactives dans cette série.

IV.2 - APPLICATIONS DE LA THEORIE DES PERTURBATIONS : ORBITALES FRONTIERES.

IV.2.1. ETAT ACTUEL DE LA QUESTION

Les orbitales frontières (coefficients L.C.A.O. et énergies des orbitales moléculaires) Haute occupée ou Basse vacante (H.O.M.O. ou B.V.M.O.), ont été abondamment utilisées pour l'interprétation de la réaction de Diels Alder par application de la formule III-4; Ces orbitales particulières sont d'autant plus efficaces à décrire les phénomènes que la réaction se fait entre deux réactifs, tels que l'orbitale moléculaire H.O.M.O. de l'un et la B.V.M.O. de l'autre ont des énergies voisines. La différence $E_{HOMO}^{R} - E_{BVMO}^{S}$ devient beaucoup plus petite par rapport à $E_{HOMO}^{S} - E_{BVMO}^{R}$ sur la figure IV-15 nous donnons en exemple la situation des orbitales H.O.M.O. et B.V.M.O. ainsi que les coefficients sur les centres de R et S dans le cas de l'éthoxy-1 butadiène et acroléine. ainsi dans certains cas la formule III-4 se réduirait au seul terme de transfert diène$_{R}$ $\longrightarrow$ diénophile$_{S}$ (Fig. III-2, cas *a*)*

a) Régiosélectivité

Eisenstein, Lefour et Nguyen Trong Anh [15], sur une série de composés asymétriques et d'après les résultats de simples calculs Huckel, ont vérifié la règle très simple suivante, pour un type de

---

* Nous verrons que dans notre série, il n'en est pas ainsi.

Figure IV - 15

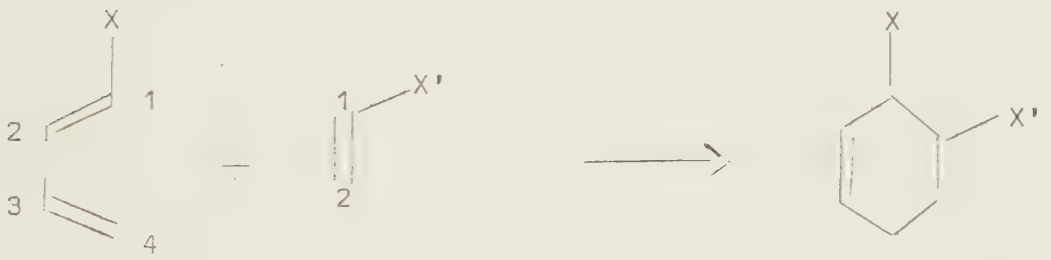
Modèle d'interaction entre les HOMO et PVMO de R et S .
Ici entre l'éthoxy 1 diene et l'acroléine.

réaction en deux temps :

Les centres r et s qui réagissent en premier lieu sont les plus mous**, c'est à dire ceux qui ont les coefficients $C_{r(HOMO)}$ diène, $C_{s(BVMO)}$ diénophile les plus élevés dans les orbitales moléculaires H.O. et B.V..

La régiosélectivité pourrait être interprétée sur cette base; toutefois Houk[17] et Alston[6] invoquent parfois l'intervention d'intéraction secondaire pour l'expliquer.

Considérons par exemple les réactions suivantes



R(diène) S(diénophile) RS(produit final)

R(diène) S(diénophile) RS(produit final)

où l'on suppose que le coefficient C_1 de la basse vacante de S est supérieur à C_2.

** Klopman[16] différencie les centres "durs" des centres "mous" selon que la réactivité chimique est controlée par les charges q_r q_s (formule III-2) ou par les orbitales frontières : cas de la réaction de Diels Alder.

Comme on utilise une relation (III-4) tronquée, il est évident que les seuls coefficients C_1 et C_4 de la HOMO de R ne peuvent dans tous les cas, être à eux seuls responsables de la formation de l'isomère auquel la réaction conduit effectivement.

Alston[18] a observé que les résultats diffèrent notablement dans les exemples suivants : sur un diène porteur en r_2 d'un groupement $X=OCH_3$, les coefficients C_1 et C_4 valant respectivement 0.65 et 0.369; dans ce cas la régiosélectivité s'interprète aisément Par contre sur un diène porteur en r_1 d'un groupement X=COOH les coefficients sont pratiquement identiques :C_1=0.483 et C_4=0.460 ; dans ce cas ces derniers ne peuvent traduire une régiosélectivité qui cependant existe; Alston suggère alors dans ce cas l'examen des coefficients C_2 et C_3 du couple d'atomes r_2 et r_3 qui dans un état de transition "endo" pourraient interéagir avec s_1 du diénophile.

Houk[17] et Alston[18] concluent en ces termes :

"l'emploi des orbitales frontières utilisées pour la réactivité en réaction de Diels Alder suit les règles suivantes :

1 - Le facteur essentiel dans la stabilisation de l'état de transition provient des interactions entre orbitales moléculaires occupées du diène et inoccupées du diénophile les plus proches énergétiquement : H.O.M.O. et B.V.M.O.

2 - Les carbones en bout de chaine de chacun des réactifs ayant le coefficient le plus élevé dans les orbitales moléculaires considérées interagissent pour former l'état de transition.

3 - Si les coefficients des atomes terminaux pour chacun des réactifs sont peu différents, la régiosélectivité sera prédite par des interactions secondaires mettant en jeu les autres couples d'atomes, chaque couple étant formé d'un atome du diène et d'un atome du diénophile.

Ces conclusions sont bien celles que donne l'examen logique de la formule (III-4).

$$\Delta E^{(2)} = \Delta E_1^{(2)} + \Delta E_2^{(2)}$$

$$\Delta E_1^{(2)} = \frac{\left[\sum_{r,s} C_r^{HO} C_s^{BV}\right]^2}{E_R^{HO} - E_S^{BV}} \beta_{cc}^2 \qquad R \longrightarrow S$$

$$\Delta E_2^{(2)} = \frac{\left[\sum_{r,s} C_r^{BV} C_s^{HO}\right]^2}{E_S^{HO} - E_R^{BV}} \beta_{cc}^2 \qquad S \longrightarrow R$$

Mais si l'on remarque avec Houck que les diverses méthodes de calculs semi empiriques de fonction d'onde donnent des valeurs différentes pour les coefficients des orbitales frontières de l'acroléine, on peut s'intérroger sur la valeur des renseignements que peut apporter l'application pratique de cette formule.

Alston[18] a éprouvé dans l'exemple de l'acroléine les différentes méthodes semi-empiriques; I.N.D.O., C.N.D.O./2, C.N.D.O.S, Hückel étendu, M.I.N.D.O./2 par comparaison avec une étude parallèle Ab Initio. Il conclut que les méthodes C.N.D.O.S. et M.I.N.D.O./2 donnent les meilleurs résultats.

Ayant aussi, pour notre part, une certaine expérience de ces méthodes et de leur validité, nous les avons adoptées dans tous nos calculs de préférence aux autres.

b) Substitution et réactivité

Alston et Ottenbrite[19] ont montré que si les coefficients des orbitales frontières, HOMO et BVMO sont utiles (ils jouent un rôle certain dans la prévision theorique des vitesses de réaction) ils ne peuvent à eux seuls permettre aucune prédiction de la réacti-

vité des diènes, dans la mesure où l'énergie de l'orbitale moléculaire HOMO varie de façon significative.

Comme la réaction de Diels Alder est telle que la distance énergétique entre la HOMO du diène et la BVMO du diénophile est la plus petite[20] de toutes les différences des orbitales du diène et du diénophile respectivement, la réactivité est gouvernée par cette seule différence.

Un substituant peut agir sur l'énergie de l'orbitale moléculaire du diène la plus haute occupée, de telle sorte qu'un substituant électro donneur diminue cette énergie alors qu'un électron attracteur l'augmente[21]; des corrélations entre l'énergie HOMO du diène ou $\triangle E = E_{HOMO_{diène}} - E_{BVMO_{diénophile}}$ et Log k ont été observés dans les cycloadditions.

On retrouve ici ce que nous avons étudié au paragraphe précédent, si l'on admet d'après le théorème de Koopmans que la HOMO est le potentiel d'ionisation (PI) du diène et la BVMO, l'électroaffinité (Ag) du diénophile.

IV.2.2 RESULTATS OBTENUS

Dans les tableaux IV-7 et IV-7' sont rassemblés les résultats: coefficients et énergies des HOMO et BVMO.

- Le premier se réfère aux cas :

  diénophile variable, diène constant (ici : l'éthoxy-1 butadiène 1-3)

- Le second aux cas :

  diène variable, diénophile constant (acroléine); dans ce dernier tableau nous avons pris soin de distinguer les diènes 1 des diènes 2.

Dienophile	$C_{\ldots}$	$C_{\ldots}$	BV(eV)	HO(eV)
$CH_2 = CH - CHO$	0.[illegible]	0.671	-1.272	-10.[illegible]
$CH_2 = CH - COOH$	0.479	0.[illegible]	-1.268	-10.[illegible]
$CH_2 = CH - COCH_3$	0.479	0.674	-1.135	-10.[illegible]
$CH_2 = C(CH_3) - CHO$	0.448	0.687	-1.207	-10.448
$CH_2 = CH - COOCH_3$	0.486	0.689	-1.097	-10.908
$CH_2 = CH - C \equiv N$	0.505	0.685	-1.33	-10.589
$CH_2 = C(CH_3) - COOH$	0.472	0.654	-1.132	-10.486
$CH_2 = C(CH_3) - COCH_3$	0.471	0.641	-1.076	-10.375
$CH_3CH = CH - CHO$	0.445	0.690	-1.099	-10.369
$CH_3CH = CH - COCH_3$	0.461	0.692	-0.983	-10.288
$CH_2 = C(CH_3) - C \equiv N$	0.498	0.651	-1.23	-10.237
$CH_2 = C(CH_3) - COOCH_3$	0.479	0.656	-1.023	-10.391
$CH_3CH = C(CH_3) - CHO$	0.437	0.652	-1.053	- 9.986
$(CH_3)_2 = CH - COCH_3$	0.318	0.680	-0.814	- 8.94

Coefficients Π, *L.C.A.O.M.O. dans la BVMO (basse vacante) et énergies de BVMO et HOMO (haute occupée) dans la série des diénophiles (méthode C.N.D.O./S)*

TABLEAU IV - 21

Composés	$C_{\mathcal{L}_1}$	$C_{\mathcal{L}_2}$	$C_{\mathcal{L}_3}$	$C_{\mathcal{L}_4}$		
4 3 2 1						
d_1 $CH_2 = C(CH_3) - C(CH_3) = CHOEt$	0.523	0.457	0.291	0.523		
b_1 $CH_2 = C(CH_3) - CH = CHOEt$	0.477	0.439	0.370	0.603		
a_1 $CH_2 = CH - CH = CHOEt$	0.510	0.479	0.354	0.556		
c_1 * $CH_2 = CH - C(CH_3) = CHOEt$	0.560	0.486	0.294	0.495		
f_1 $CH_3CH = CH - CH - CHSEt$	0.453	0.500	0.249	0.480		
g_1 $CH_2 = CH - CH = CH - O - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3$	0.540	0.447	0.337	0.554		
e_2 $CH_3CH = CH - C(OEt) = CHCH_3$	0.594	0.419	0.359	0.460	-8.375	-0.6765
d_2 $CH_2 = CH - C(OEt) = CHCH_3$	0.591	0.460	0.312	0.491		
b_2 $CH_3CH = CH - C(OEt) = CH_2$	0.629	0.368	0.420	0.481	-8.781	-0.7149
c_2 $CH_2 = C(CH_3) - C(OEt) = CH_2$	0.593	0.369	0.374	0.557		
a_2 $CH_2 = CH - C(OEt) = CH_2$	0.634	0.409	0.365	0.505		

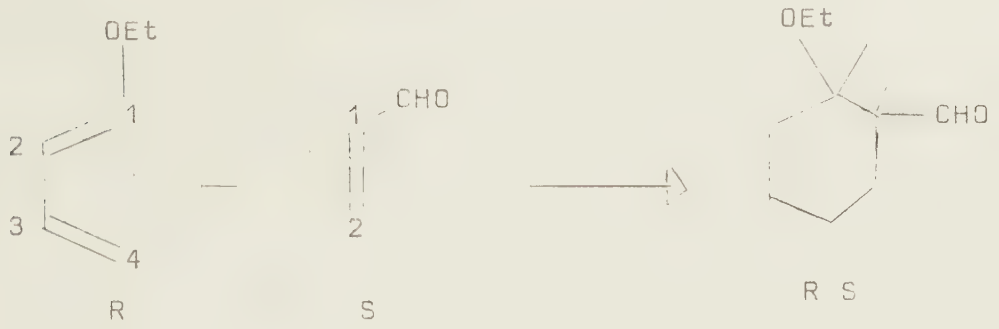
* c_1 n'intervient dans aucune des corrélations statistiques

Valeur absolue des coefficients Π *, L.C.A.O.M.O. dans HOMO et énergies des HOMO et BVMO dans la série des diènes (méthode C.A.D.C./2).*

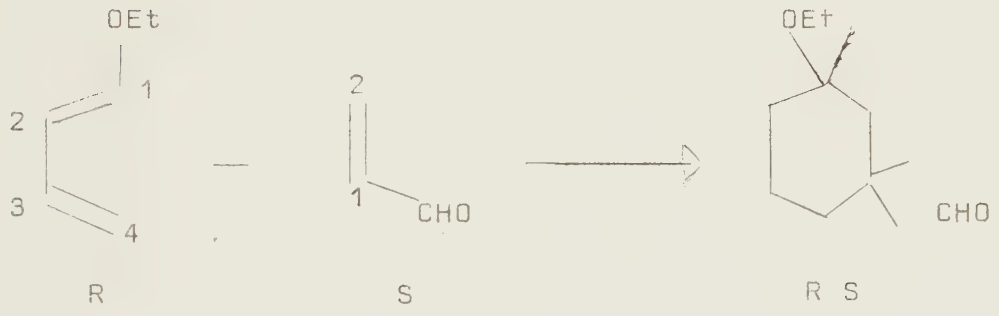
a) Régiosélectivité -

Rappelons les réactions possibles :

1 - Ethoxy 1 butadiene 1-3 et acroléine

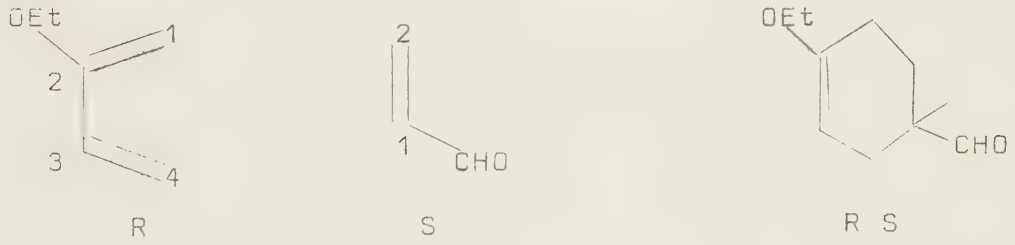


1-I

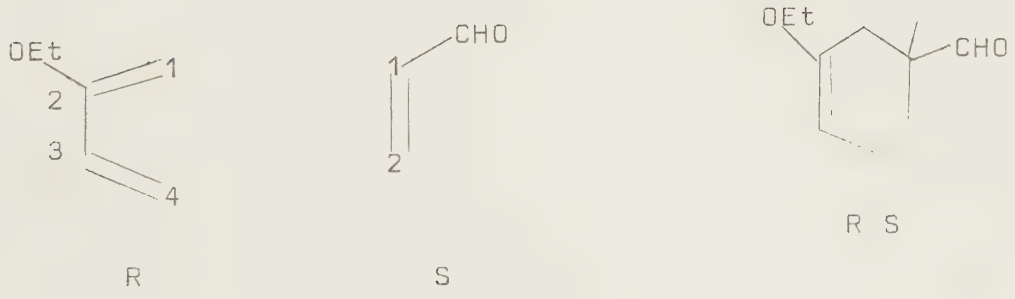


1-II

2 - Ethoxy 2 butadiene 1-3 et acroléine



2-I



2-II

L'expérience ne donne que les isomères 1-I et 2-I .

Les règles précédemment énoncées sur les coefficients des orbitales frontières permettent-elles ici d'interpréter la régiosélectivité ?

Si l'on examine dans les tableaux IV-7 et IV-7' les coefficients C_1 et C_4 dans l'orbitale moléculaire HO du diène et les coefficients C_1 et C_2 dans l'orbitale moléculaire BV du diénophile, on peut faire les remarques suivantes :

1°) Dans toute la série des diénophiles (tableau IV-7'), les coefficients C_1 et C_2 sont notablement différents, le coefficient C_2 étant toujours le plus important. En conséquence les deux centres réactifs sont sélectifs. Notons que ces mêmes coefficients dans la haute occupée (H.O) du diénophile sont pratiquement identiques dans toute la série et n'auront donc pas à intervenir dans une quelconque régiosélectivité; ceci est une justification de l'emploi du seul premier terme dans la formule (III-4).

2°) Dans le cas des diènes 1 (tableau IV-7') les différences entre les coefficients C_1 et C_4, tout en restant appréciables sont moins marqués qu'entre les C_1 et C_2 des diénophiles. On pourrait donc s'attendre dans cette série (sur leur seul examen) à obtenir indifféremment 1-I ou 1-II, contrairement à ce qui est observé expérimentalement. Si on recherche la régiosélectivité au niveau d'interactions secondaires, en comparant les valeurs relatives des ciefficients C_2 et C_3 de la H.O, on remarque une différence qu'il est important de souligner d'autant que nous ne l'avons pas retrouvée dans l'orbitale moléculaire B.V.. Toutefois sans calcul complémentaire des énergies associées à des modèles possibles de complexe intermédiaire, on ne peut conclure.

ces modèles pourraient être les suivants (figure IV-16); l'on a pris le soin de laisser toujours le carbone s_2 de l'acroléine,

a) diène 1 et dienophile

b) diène 2 et dienophile

Figure IV - 16

Modèles possibles de complexe intermédiaire dans la réaction des diènes 1 et 2 avec les diénophiles (supermolécules)

de coefficient le plus élevé, libre d'interagir avec le centre r_2 de la chaine diénique. Nous tenterons dans le chapitre V une analyse systématique de ces modèles que nous appelerons supermolécules.

3°) En ce qui concerne l'examen des coefficients C_1 et C_4 des diènes 2 (Tableau IV-7'), on constate qu'ils sont plus sélectifs dans cette série que dans la série des diènes 1; C_1 reste toujours supérieur à C_4. Selon la règle, les plus gros coefficients se mettent en regard, on peut prévoir, quelque soit le diène ou le diénophile, une intéraction entre les centres 1 du diène et 2 du diénophile (Figure IV-16) ce qui conduit à la formation de l'isomère para (2-I). Pour l'étude ultérieure du complexe intermédiaire ce résultat, contrairement au précédent (sur l'examen des coefficients des diènes 1), nous guide sans ambiguité dans une voie à suivre pour proposer un modèle.

Mais d'ores et déjà on sent se préciser la différence de comportement dans les deux séries, diènes 1 et 2, mis en évidence dans la première partie de ce chapitre, d'après les seules comparaisons : indices statiques - réactivité chimique. Cette différence de comportement serait bien à rechercher au niveau du seul mécanisme réactionnel. Nous allons tenter de préciser cette idée par une analyse statistique systématique de tous nos résultats de calculs d'énergie de perturbation.

(cf. en annexe Fig IV-17 et IV-18)

b) Energie de perturbation et réactivité

La réactivité est donnée par Log k mesurée expérimentalement.

L'énergie de perturbation ΔE est calculée suivant la formule III-4 où

$$\Delta E^{(2)} = \Delta E_1^{(2)} + \Delta E_2^{(2)}$$

A) Diénophile

B) Diene 1

C) Diene 2

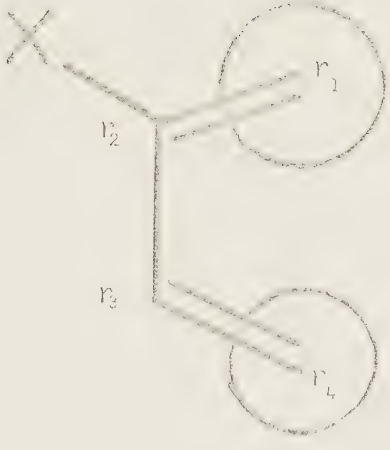
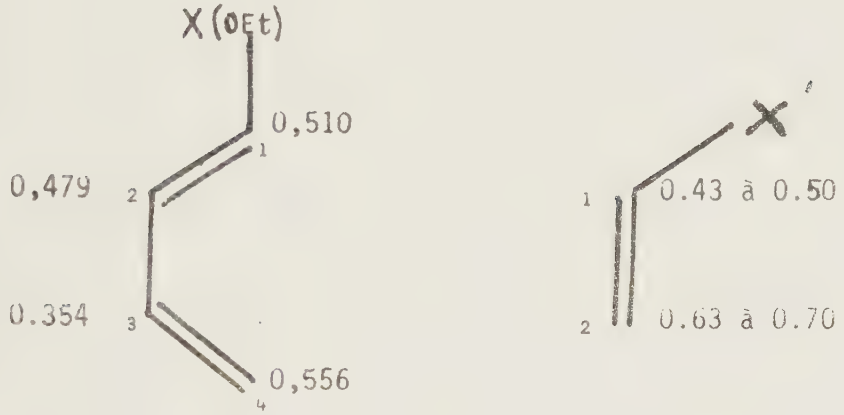


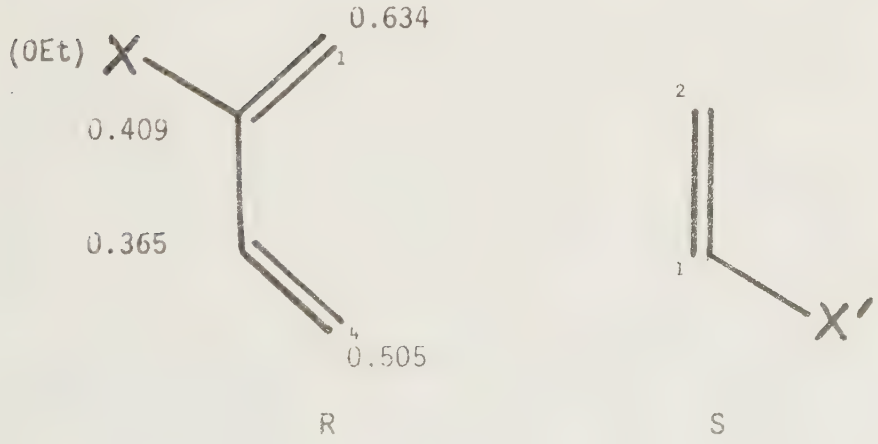
Figure IV - 17

Nous donnons dans cette figure la représentation schématique de l'importance des coefficients Π L.C.A.O.M.O. dans les séries : diénophiles, diènes 1 et diènes 2 .

1) Ethoxy 1 + Dienophiles



2) Ethoxy 2 + Dienophile



X' substituant du dienophile

Figure IV - 13

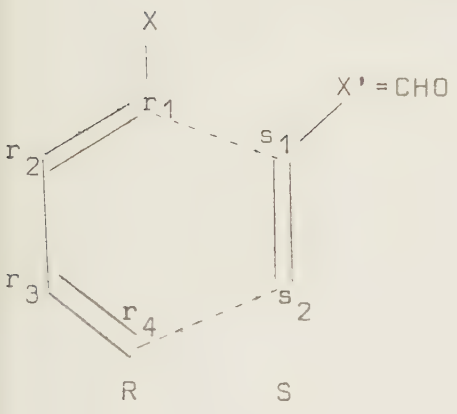
Dans cette figure nous avons reporté la répartition des coefficients Π L.C.A.O.M.O : de l'éthoxy 1 diène, de l'éthoxy 2 diène et des dièNophiles.

$$\Delta E_1^{(2)} = \frac{\left[\sum_{r,s} C_r^{HO} C_s^{BV}\right]^2}{E_R^{HO} - E_S^{BV}} \beta_{cc}^2 \qquad R \longrightarrow S$$

$$\Delta E_2^{(2)} = \frac{\left[\sum_{r,s} C_r^{BV} C_s^{HO}\right]^2}{E_S^{HO} - E_R^{BV}} \beta_{cc}^2 \qquad S \longrightarrow R$$

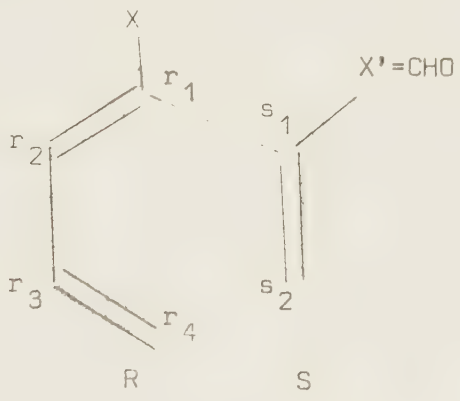
Nous avons envisagé le calcul de $E^{(2)}$ sur l'hypothèse d'une réaction concertée et sur celle d'une réaction non concertée mettant en jeu les couples r et s nécessairement impliqués dans l'obtention de l'isomère donné par l'expérience soit :

- pour les dièmes 1 avec l'acroléine



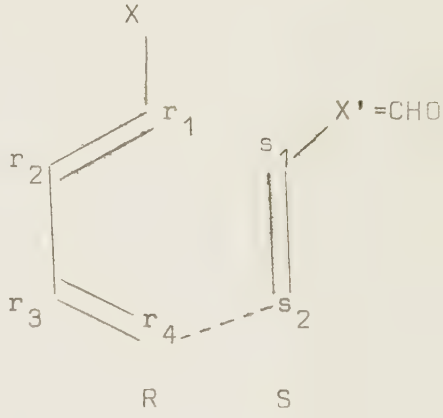
concertée

$(r_1 s_1, r_4 s_2)$



non concertée

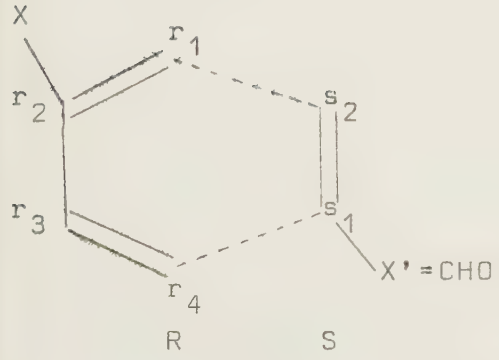
$(r_1 s_1)$



non concertée

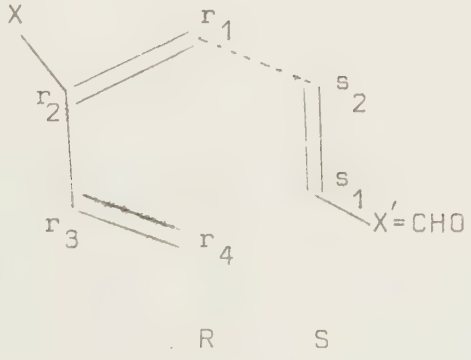
$(r_4 s_2)$

- pour les dièmes 2 avec l'acroléine



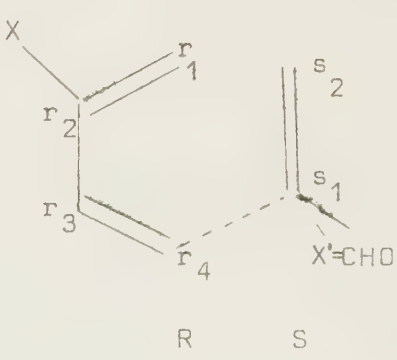
concertée

$(r_1 s_2, r_4 s_1)$



non concertée

$(r_1 s_2)$



non concertée

$(r_4 s_2)$

Corrélations statistiques

1. Diénophile variable. Diène constant

Nous n'avons pu mettre en évidence aucune corrélation intéressante avec la réactivité ou Log k dans cette étude. Nous portons ci-dessous les différents essais de corrélations faits sur cette série. En fonction de l'inverse de l'énergie de l'orbitale molécule B.V du diénophile on a trouvé :

$$\text{Log } k = 8.(\pm 3)\ \frac{1}{E_{BV}^{S}} + 9\ (\pm 2) \quad \text{avec } r = 0.61$$

- En fonction du terme de perturbation $\Delta E^{(2)}$ en unité β^2_{cc}, nous avons trouvé suivant le cas :

1) attaque concertée . Ethoxy 1 butadiène 1-3 et diénophiles ($r_1 s_1$, $r_4 s_2$)

$$\text{Log } k = 162(\pm 124)\ \Delta E^{(2)} - 14(\pm 12)$$

avec $r = 0.36$

2) attaque non concertée. Ethoxy 1 butadiène 1-3 et diénophiles ($r_1 s_1$).

$$\text{Log } k = 0.45\ (\pm 0.2)\Delta E^{(2)} + 2.2(\pm 0.3)$$

avec $r = 0.50$

3) attaque non concertée.Ethoxy 1 butadiène et diénophiles ($r_4 s_2$).

$$\text{Log } k = 1144(\pm 462)\Delta E^{(2)} - 32(\pm 14)$$

avec $r = 0.60$

2. Diène variable. Diénophile constant

Dans cette série nous allons chercher à corréler l'inverse de l'énergie de l'orbitale moléculaire H.O.M.O du diène avec la réactivité Log k.

- Si l'on prend en considération la série des diènes 1 et 2 sans distinction, on trouve :

$$\text{Log } k = 1.8\ (\pm 7)\ \frac{1}{E_{HO}} - 126(\pm 6)$$

avec r = 0,68

- Si nous prenons le soin de séparer les diènes 1 et 2, nous avons, pour les diènes 1 avec l'acroléine une meilleure corrélation :

$$\text{Log } k = 230\ (\pm 38)\ \frac{1}{E_{HO}} - 24(\pm 10)$$

avec r = 0.88

dans la série des diènes 2 avec l'acroléine, cette même corrélation devient très bonne :

$$\text{Log } k = 178\ (\pm 34)\ \frac{1}{E_{HO}} - 19(\pm 4)$$

avec r = 0.95

Ces résultats obtenus, d'une part sans tenir compte de la séparation diènes 1 et 2 et d'autre part séparément sur les diènes 1 et sur les diènes 2, mettent encore en évidence la différence de comportement de ces deux isomères vis à vis de cette grandeur E_{HO}.

On peut rapprocher ces résultats de ceux obtenus dans la première partie de ce chapitre lors des corrélations empiriques appliquées : Log k = f(Ag) et Log k = f(PI) .

Dans le but de poursuivre plus avant cette investigation, nous avons comparé statistiquement les deux mécanismes possibles de réaction : Le mécanisme concerté et le mécanisme non concerté, dans chacune des deux séries. Nous arrivons alors au résultat surprenant suivant :

- Le mécanisme de réaction de Diels Alder serait un mécanisme concerté $r_1 s_2$, $r_4 s_1$ pour la série des dièmes 2 et un mécanisme non concerté $r_1 s_1$ pour la série des dièmes 1 avec l'acroléine (Figures IV-19 et IV-20)

Nous avons calculé les énergies de perturbation $\Delta E_1^{(2)}$, $\Delta E_2^{(2)}$ et $\Delta E^{(2)}$ respectivement dans la série des dièmophiles avec l'éthoxy-1 butadième et dans la série des dièmes 1 et 2 avec l'acroléine, en appliquant la formule III-4 ; les valeurs sont rassemblées dans les tableaux IV- 8 et IV-9. Les corrélations ont été effectuées entre Log k et $\Delta E^{(2)}$ en unité β^2_{cc}, les résultats obtenus sont les suivants.

pour les dièmes 1 avec l'acroléine

concerté $r_1\ s_1$, $r_4\ s_2$

$\text{Log } k = -98(\pm 285)\ |\Delta E^{(2)}| + 12\ (\pm 28)$

avec $r = 0.22$

non concertée $r_1\ s_1$

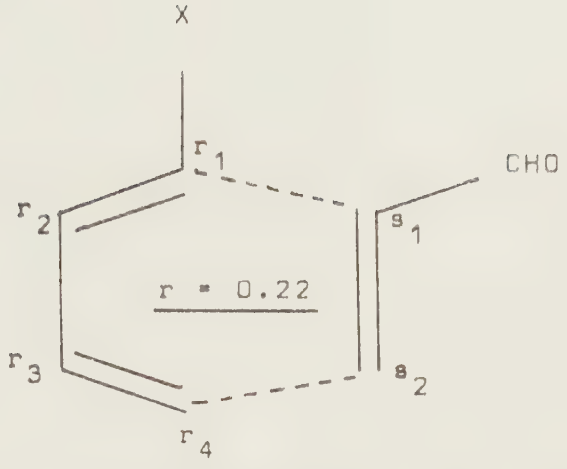
$\text{Log } k = -1939\ (\pm 845)\ |\Delta E^{(2)}| + 43\ (\pm 18)$

avec $r = 0.85$

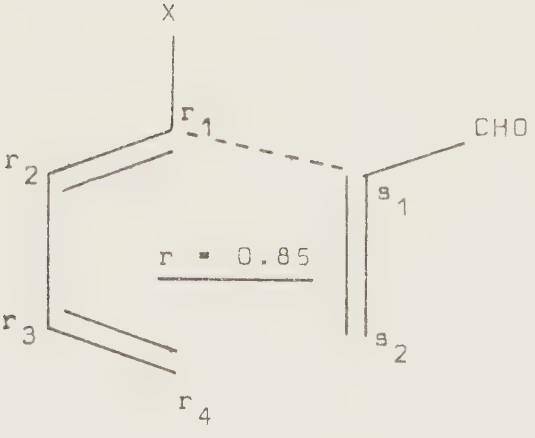
non concertée $r_4\ s_2$

$\text{Log } k = -140\ (\pm 308)\ |\Delta E^{(2)}| + 6\ (\pm 10)$

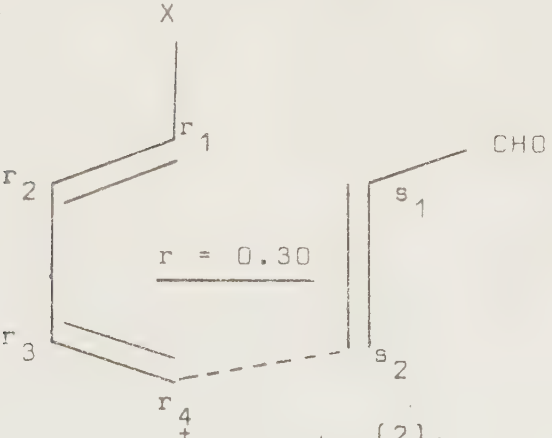
avec $r = 0.30$



Log K = - 98 (± 285) $|\Delta E^{(2)}|$ +12 (± 28)



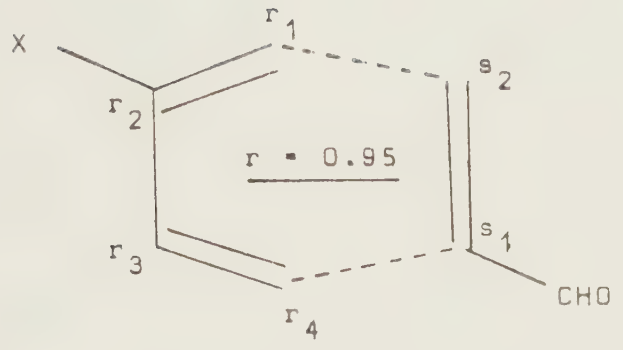
Log K = - 1939 (± 845) $|\Delta E^{(2)}|$ + 43 (± 18)



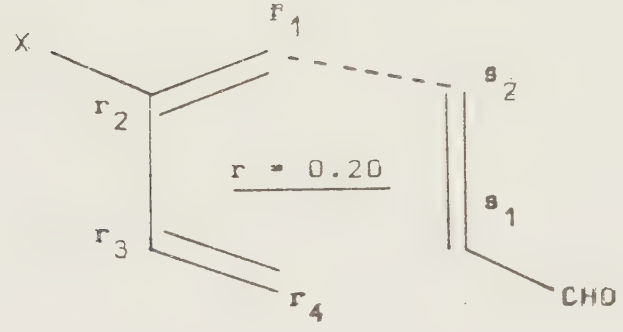
Log K = - 140 (± 308) $|\Delta E^{(2)}|$ + 6 (± 10)

Figure IV - 19

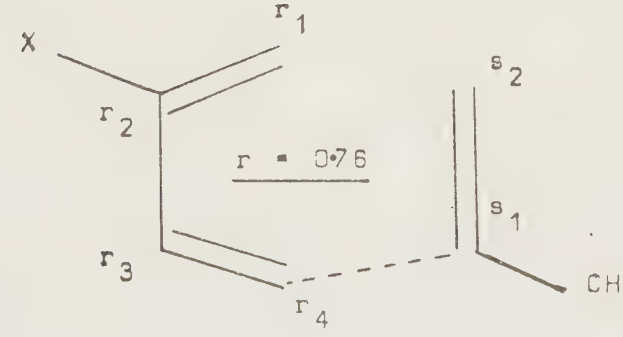
Corrélations linéaires et coefficients r entre Log k et $\Delta E^{(2)}$ pour la réaction des diènes 1 sur l'acroléine.



Log K = - 327 (± 59) $|\Delta E^{(2)}|$ + 36 (± 6)



Log K = - 200 (± 506) $|\Delta E^{(2)}|$ + 8 (± 17)



Log K = - 746 (± 366.) $|\Delta E^{(2)}|$ + 17 (± 8)

Figure IV - 20

TABLEAU IV - 8

	$-\Delta E^{(2)}/\beta^2_{cc}$ concertée $(r_1 s_1, r_4 s_2)$	$-\Delta E^{(2)}/\beta^2_{cc}$ non concertée $(r_1 s'_1)$	$-\Delta E^{(2)}/\beta^2_{cc}$ non concertée $(r_4 s_2)$
1 d	0.0973	0.0208	0.029
1 b	0.1017	0.0212	0.033
1 a	0.1005	0.0214	0.0314
1 c *	0.0973	0.0203	0.029
1 f	0.0906	0.0194	0.028
1 g	0.1003	0.0216	0.032
2 e	0.1024	0.0333	0.0203
2 d	0.1033	0.0332	0.0204
2 b	0.1048	0.0338	0.0214
2 c	0.1059	0.0327	0.0216
2 a	0.1064	0.0344	0.0212

*1 c n'intervient dans aucune des statistiques

Energie de perturbation $\Delta E^{(2)}$ dans la série des diènes 1 et diènes 2 sur l'acroléine.

- Pour les diènes 2 avec l'acroléine

concertée $r_1 s_2$, $r_4 s_1$

$$\text{Log } k = - 327 (\pm 59) \left|\Delta E^{(2)}\right| + 36(\pm 6)$$

avec r = 0.95

non concertée $r_1 s_2$

$$\text{Log } k = - 200(\pm 506) \Delta E^{(2)}| + 8 (\pm 17)$$

avec r = 0.20

non concertée $r_4 s_1$

$$\text{Log } k = - 746 (\pm 366) \Delta E^{(2)}| + 17 (\pm 8)$$

avec r = 0.76

Ces résultats appellent de nouvelles données expérimentales, par exemple sur la réaction de l'éthoxy 2 butadiène avec les diènophiles, pour permettre une analyse statistique plus poussée afin d'étayer les conclusions intéressantes qui semblent découler de ces informations.

CONCLUSION

L'application de la théorie des perturbations sur les réactifs en intéraction lointaine, nous a permis :

- de retrouver la différence de comportement des deux séries, diènes 1 et 2, mise en évidence dans la première partie de ce chapitre sur les comparaisons entre indices statiques et réactivité. Mais en plus,cette théorie nous a donné la possibilité d'interpréter la régiosélectivité à l'aide des coefficients L.C.A.O. des orbitales frontières et sur leur seul examen.

Enfin nous avons été en mesure de proposer des modes d'approche différents pour ces deux séries diènes 1 et 2. En particulier nous sommes arrivés à la conclusion de deux mécanismes réactionnels distincts pour chacune des deux séries : mécanisme non concerté pour la série des diènes 1 et mécanisme concerté pour les diènes 2. A ce stade d'interprétation, seule une étude dynamique plus poussée sur le modèle d'approche des réactifs par l'intermédiaire du complexe activé pourrait justifier nos prévisions actuelles. C'est ce que nous allons voir maintenant dans le chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

1 - R. DAUDEL, A. PULLMANN, *C.R. Acad. Sc.* 220, 888 (1945)

2 - R. DAUDEL, C. SANDORFY, C. VROELAND, P. YVAN et O. CHALVET *Bull.Soc. Chim. France* 17, 16 (1950)

3 - BURKITT, COULSON, LONGUET HIGGINS, *Trans. Faraday Soc.* 47, 553 (1951)

4 - COULSON, *Proc. Roy. Soc.* A 169, 413 (1939)

5 - R. CONSTANCIEL, *Chem. Phys. Letters*, 16, 2, 432 (1972)

6 - P.V. ALSTON, R.M. OTTENBRITE, D.D. SHILLADY *J. Org. Chem.* 38, 4075 (1973)

7 - VEDENEYEN, GURVICH, KONDRAT'YEV, MEDVEDEV, FRANKEVICH *Bonds Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities* Arnold, London.

8 - C.D. RICHTIE et W.F. SAGER, *Prog. Phys. Org. Chem.*2, 334(1964)

9 - I.R. EPSTEIN, *Trans. Far. Soc.* 63, 2085 (1967)

10 - R.D. BROWN, *J. Chem. Soc.* 691, 2730 (1950)
-"- *Aust. J. Sc. Res.*série A, 2, 564, (1949)
-"- *J. Chem. Soc.* 3249 (1950)
-"- *Trans. Far. Soc.* 45, 296 (1949), 46, 146 (1950)

11 - M.J.S. DEWAR, R.S. PYRON, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3098 (1970)

12 - A.I. KONOVALOV, *Zh. Org. Khi.* 5, 1713 (1969)

13 - F. FUKUI, *Top. Curr.* 15, 1 (1970)

14 - O. CHALVET, R. DAUDEL, GOUARNE, M. ROUX *C.R. Acad. Sc.* 232, 2221 (1951)

15 - O. EISENSTEIN, J.M. LEFOUR, N. TRONG ANH, *Chem. Com.*969(1971)

16 - G. KLOPMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3098 (1970)

17 - K.N. HOUK, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 4092 (1973)

18 - P.V. ALSTON, D.D. SHILLADY, *J. Org. Chem.* 39, 3402 (1974)

19 - P.V. ALSTON, R.M. OTTENBRITE, *J. Org. Chem.* 39, 1584 (1974)

20 - F.J. DEWITT, C.T. LESTER, G.A. ROPP, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 2101 (1956)

21 - R. SUSTMANN, *Tetrahedron Letters*, 29, 2721 (1971)

22 - O. EISENSTEIN, N. TRONG ANH, *Tetrahedron Letters*, 17,1191(1971)
O. EISENSTEIN, N. TRONG ANH, *Bull. Soc. Chim. de France*, 2721 (1971)

23 - R. SUSTMANN, H. TRILL, *Angew Chem.* 11, 838 (1972)

24 - R. SUSTMANN, R. SHUBERT, ibid 11, 840 (1972)

25 - J. SAUER, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 16 (1967)

CHAPITRE V

APPLICATION DE LA THEORIE DES VARIATIONS A LA REACTION DE DIELS ALDER

INTRODUCTION

V.1 - ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

V.2 - ETUDE STRUCTURALE DES PRODUITS ENGAGES DANS LA REACTION DE DIELS ALDER : BUTADIENE, ETHYLENE.

V.2.1. STRUCTURE GEOMETRIQUE DES PRODUITS DE DEPART R ET S ENGAGES DANS LA REACTION

a) Butadiène-cis (R)

b) Ethylène (S)

V.3 - MODELES DE SUPERMOLECULE $RS^{\neq}$ PROPOSES DANS LES DEUX MECANISMES DE REACTION CONCERTE ET NON CONCERTE

V.3.1. TENTATIVE DE RECHERCHE DE LA STRUCTURE DE L'INTERMEDIAIRE STABLE (cas concerté)

Discussion des résultats

V.3.2. TENTATIVE DE RECHERCHE DE LA STRUCTURE DE L'INTERMEDIAIRE STABLE (cas non concerté)

Discussion des résultats

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE V

RECHERCHE D'UN MODELE DE SUPERMOLECULE RENDANT COMPTE DU MECANISME DE LA REACTION DE DIELS ALDER EN SERIE ETHOXY 1 ET 2 BUTADIENE AVEC L'ACROLEINE - APPLICATION DE LA THEORIE DES VARIATIONS

INTRODUCTION

Nous allons établir dans ce chapitre un modèle de l'état de transition de la réaction de l'éthoxy 1 et 2 butadiène vis à vis de l'acroléine.

Pour cela nous choisirons un modèle géométrique de la supermolécule, formée par l'association butadiène-cis éthylène suivant deux modes d'approche : concerté (approche symétrique) et non concerté (approche dissymétrique), nous calculerons son énergie E_T par les méthodes M.I.N.D.O/2 et C.N.D.O/2 ainsi que l'énergie des deux produits de départ dont la somme est posée égale à E_I.
La valeur de la barrière de potentiel $\Delta\varepsilon = E_T - E_I$ sera confrontée à la valeur de l'énergie d'activation E_a^*, pour déterminer le modèle

---

* En toute rigueur l'énergie d'activation est une fonction de la température alors que la barrière de potentiel en est indépendante ; nous continuerons à comparer ces deux grandeurs ($\Delta\varepsilon$ et E_a) bien que ceci ne soit pas tout à fait correct.

de supermolécule que représente l'état de transition le plus probable, ainsi que la méthode de calcul la plus appropriée pour cette recherche étendue au cas plus compliqué de l'addition de l'acroléine aux éthoxy butadiènes 1 ou 2.

- Dans la première partie de ce chapitre, nous ferons un rappel des travaux théoriques effectués sur l'étude du mécanisme de réaction de Diels Alder entre le butadiène et l'éthylène.

- Dans la seconde partie nous définirons des modèles géométriques : butadiène - cis (R), éthylène (S) et supermolécule ($RS^{\neq}$) minimisés par un procédé variationnel dans le cadre des méthodes M.I.N.D.O/2 et C.N.D.O/2. Lors d'une approche des deux produits de la réaction, butadiène-cis et éthylène dans deux plans contenant entièrement les molécules,nous rechercherons un modèle de structure de complexe intermédiaire dans les deux hypothèses de mécanisme : concerté ou non concerté.

- Dans une phase ultérieure, une fois définies et fixées les deux conformations de nos supermolécules $RS^{\neq}$ (cas concerté et non concerté), nous les substituerons par nos groupements fonctionnels : Ethoxy (OC_2H_5) en r_1 ou r_2 et aldéhyde (CHO) en s_1; ceci afin de calculer leur barrière de potentiel respective que nous discuterons en fonction de l'énergie d'activation E_a et de la constante de vitesse (k).

V.1 - ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Parmi les études effectuées sur la recherche des mécanismes de réaction de Diels Alder, nous ne retiendrons que les travaux théoriques concernant la réaction d'addition entre le butadiène-cis et l'éthylène, squelettes de base de nos composés.

Sur les deux hypothèses de mécanisme, concerté ou non concerté, diverses opinions ont été émises, malgré quelques conclusions expérimentales[1] en faveur d'un mécanisme concerté.

Dans le cadre de la méthode C.N.D.O/2, Kikuchi[2] a tout d'abord procédé à une minimisation des longueurs et angles des deux réactifs, pour ensuite évaluer l'énergie totale des deux systèmes. Le processus qu'il a considéré dans son étude est concerté ; il en a déduit dans cette hypothèse, qu'une approche coplanaire des deux molécules était favorable pendant la première étape de la réaction ; toutefois cette coplanéité se détruit afin de satisfaire au maximum le principe de recouvrement des orbitales 2 P(Π) de l'éthylène et celles relatives aux positions 1 et 4 du butadiène-cis (Figure V-1), les deux plans restant parallèles.

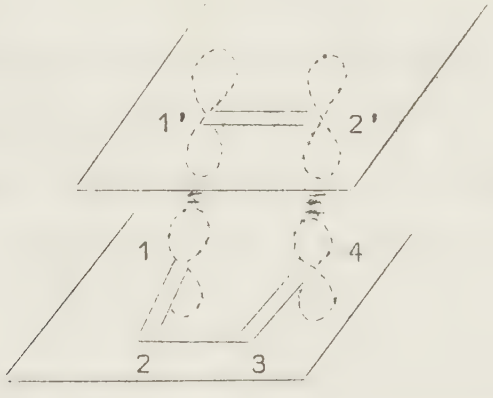


Figure V-1

Ce même auteur observe aussi une modification de la structure moléculaire : longueurs c-c, et réhybridation des atomes de carbone. Il trouve que les distances 1-1' et 4-2' doivent être inférieures à 2 Å ; c'est dans ce domaine de grandeur d'approche qu'une stabilisation du supersystème serait envisageable.

Après une étude structurale Ab Initio du complexe intermédiaire, dans l'hypothèse d'un mécanisme concerté, Burke, Leroy et Sana[3] ont émis les conclusions suivantes :

Lors de l'approche des deux partenaires, l'angle α entre la normale au plan de l'éthylène et le plan du butadiène reste voisin de 70° (Figure V-2)

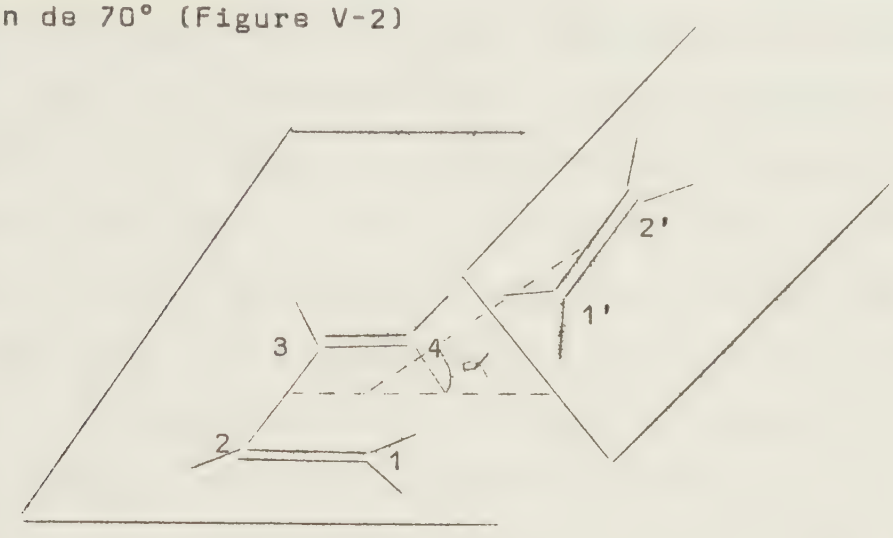


Figure V-2

L'état de transition aurait une géométrie laissant prévoir une conformation chaise pour le produit final (cyclohexène). Les auteurs ont trouvé une barrière de potentiel égale à 20.8 Kcal/mole en bon accord avec l'énergie d'activation qui est de 27.5 Kcal/mole[4].

Leurs résultats concordent avec les études cinétiques de Mc Cabe et Eckert[5]. Dans ces conditions, l'hypothèse d'une addition à caractère concerté n'est pas infirmée.

De récents travaux ont été publiés par Dewar et Collaborateurs[6]. Ceux-ci ont utilisé la méthode M.I.N.D.O/3, avec interaction de configurations limitée à 1 a^2 et 1 b^2, où a et b désignent les orbitales H.O.M.O et B.V.M.O respectivement du diène et du diènophile. Leurs résultats suggèrent un état de transition lié à un mécanisme non concerté très asymétrique. Ils concluent que cette réaction ne peut pas être classée comme une réaction péricy-

clique concertée, mais, comme une réaction en deux étapes, où l'état de transition aurait un caractère biradicalaire. Tout dernièrement Salem et Coll[7] ont appliqué la théorie des orbitales moléculaires au calcul Ab Initio avec interaction des configurations $1a^2$, 1ab,et $1b^2$, cette fois sur les deux hypothèses d'approche : concerté et non concerté. Leurs résultats indiquent que la réaction de Diels Alder dans ce cas passe par un état de transition symétrique C à travers un processus concerté. En effet dans l'hypothèse du mécanisme non concerté, ils montrent que la formation du diradical très asymétrique (A) d'énergie inférieure à C, passe par une étape quasi symétrique (B) d'énergie supérieure à C, étape qui correspondrait à l'état de transition du processus non concerté. (Figure V-3)

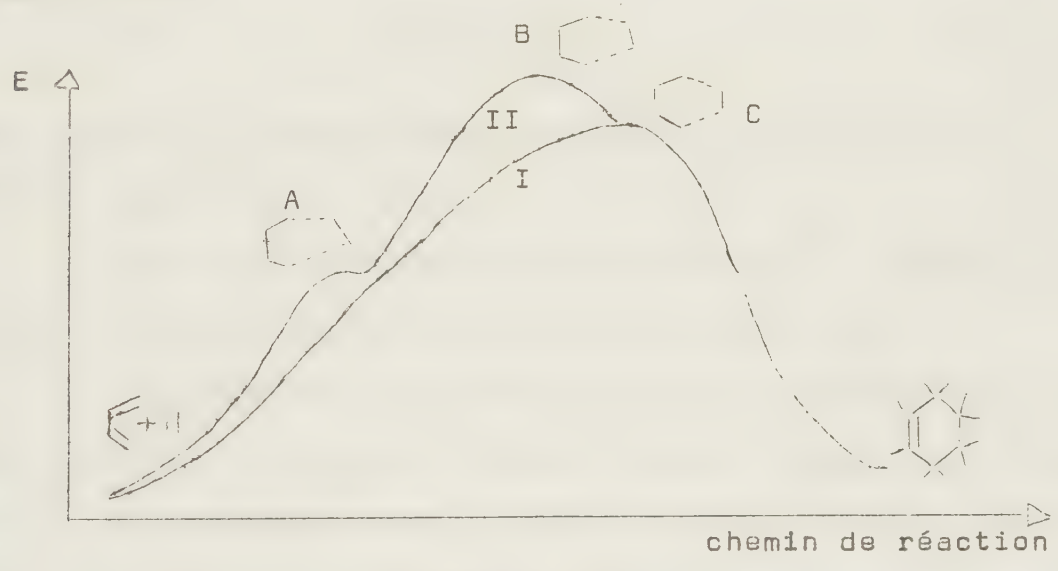


Figure V-3

Représentation schématique des supermolécules dans les deux chemins de réaction selon Salem.

Le chemin de réaction dans le mécanisme non concerté selon Salem, serait jalonné par plusieurs étapes qui sont décrites dans le schéma ci-après (Figure V-4)

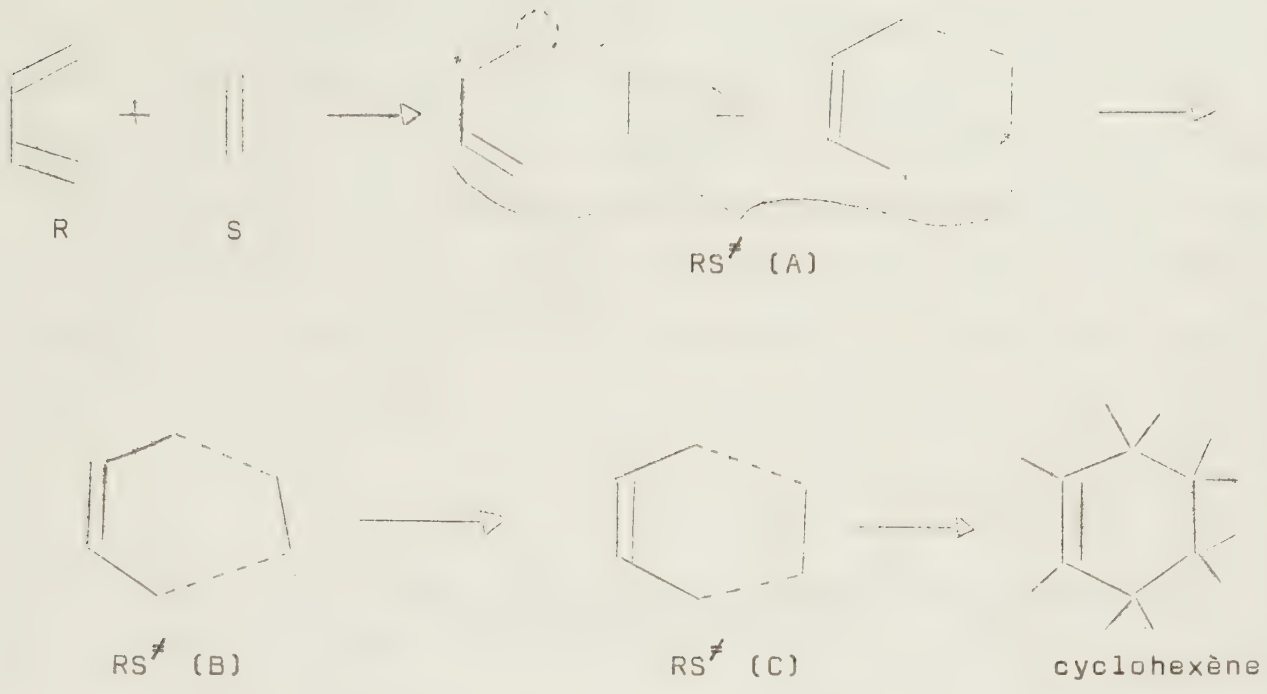


Figure V-4

Ainsi, Salem et Collaborateurs ont-ils retrouvé deux faits mis en évidence par divers auteurs :

- La nature concertée de la réaction[1] (chemin I qui conduit à l'intermédiaire C par un mécanisme concerté).

- La présence sur le chemin II d'un intermédiaire biradiculaire A très asymétrique, comme l'avaient suggéré les travaux de Dewar[6] et Collaborateurs ; l'énergie thermochimique de ce biradical (hex-2-ene 1,6 diyl) a été estimée par Benson[8] et devrait se trouver en dessous de celle de l'état de transition.

Après une analyse bibliographique récente, il semble que diverses opinions aient été émises en faveur soit d'un mécanisme non concerté avec intermédiaire biradicalaire. Salem et Collaborateurs dans la réaction d'addition Ethylène butadiène ont effectué un travail dans le cadre de techniques qu'il nous est difficile d'adapter à la taille de nos molécules.

En conséquence avant d'aborder l'étude de composés asymétriques plus complexes, nous reprendrons leur analyse mais cette fois à l'aide de méthodes semi-empiriques : C.N.D.O/2, M.I.N.D.O/2. Nous utiliserons pour nos calculs ultérieurs la méthode qui reproduit qualitativement le mieux les résultats que Salem et Collaborateurs ont obtenus avec l'aide de méthodes Ab Initio très élaborées.

V.2 - ETUDE STRUCTURALE DES PRODUITS ENGAGES DANS LA REACTION DE DIELS ALDER, BUTADIENE - ETHYLENE.

Pour simplifier, nous noterons désormais : R et S respectivement le butadiène et l'éthylène (nous donnerons au butadiène la conformation s-cis, préalable à l'addition), et $RS^{\neq}$, les produits R + S dans l'état de transition.

Avant d'étudier la structure géométrique du couple $RS^{\neq}$ dans l'état de transition, il est nécessaire de déterminer celles des réactifs R et S engagés dans la réaction. Ces calculs exécutés dans le cadre des deux méthodes (C.N.D.O/2 et M.I.N.D.O/2) nous permettront éventuellement un choix entre les deux, sur le critère de la géométrie qu'elles proposent relativement à la géométrie expérimentale[9].

V.2.1. STRUCTURE GEOMETRIQUE DES PRODUITS DE DEPART R ET S ENGAGES DANS LA REACTION

Dans une première étape nous nous sommes intéressée à trouver un modèle géométrique des deux produits de départ R et S engagés dans cette étude ; pour cela nous avons procédé à une minimisation de leur énergie en fonction des paramètres géométriques de

départ (longueur des liaisons, angles de valence, angles de torsion) ; les calculs ont été effectués à l'aide de deux types de méthodes M.I.N.D.O/2[13] et C.N.D.O/2[12], inclus dans un même programme qui détermine le minimum d'énergie par le calcul de la plus grande pente. Afin d'obtenir des résultats paramétriques et énergétiques corrects, il est nécessaire que les paramètres donnés au départ ne soient pas trop éloignés de la solution. Nous avons utilisé comme paramètres (distances, angles de valence et de torsion) ceux de l'expérience[9].

Les données relatives aux géométries de départ se trouvent rassemblées dans le tableau V-1. En raison de la symétrie des molécules, nous ne notons sur ce tableau qu'une partie des paramètres et nous donnons ci-dessous les variables choisies pour la minimisation énergétique.

a) Butadiène - cis (R)

1 longueur $C_2 - C_3$

2 longueurs égales, symétriques $C_1 = C_2$ = $C_3 = C_4$

6 longueurs C - H toutes égales par hypothèse

$C_1 - H_{10}$, $C_4 - H_6$, $C_1 - H_9$, $C_4 - H_5$, $C_3 - H_7$, $C_2 - H_8$.

8 angles égaux deux à deux :

$\widehat{C_1C_2C_3} = \widehat{C_2C_3C_4}$, $\widehat{C_2C_1H_{10}} = \widehat{C_3C_4H_6}$

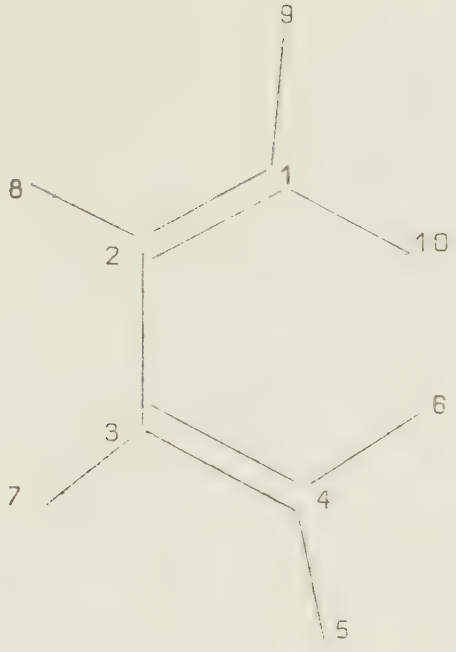
$\widehat{C_2C_1H_9} = \widehat{C_3C_4H_5}$, $\widehat{C_2C_3H_7} = \widehat{C_3C_2H_8}$

6 angles égaux deux à deux :

$\widehat{C_2C_3C_4H_5} = \widehat{C_2C_3C_4H_6}$

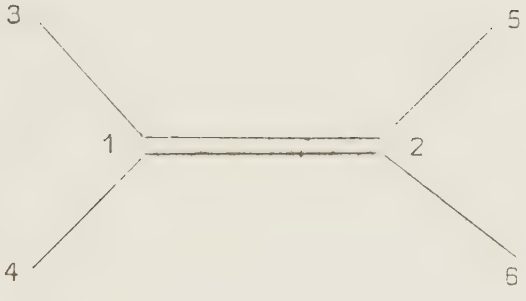
$\widehat{C_3C_2C_1H_9} = \widehat{C_3C_2C_1H_{10}}$, $\widehat{C_1C_2C_3H_8} = \widehat{C_2C_3C_4H_7}$

R



$C_1 = C_2$	1.35 Å
$C_2 - C_3$	1.46 Å
$C_1 = C_2 - C_3$	124°
$C_2 = C_1 - H_{10}$	125°
$C_2 - C_3 - H_7$	118°
$C_1 = C_2 - H_8$	125°

S



$C_1 = C_2$	1.34 Å
C - H	1.08 Å
C=C-H	120°

TABLEAU V-1

Géométries expérimentales du butadiène-cis et de l'éthylène.

La géométrie de ce produit a été imposée s-cis ; nous avons supprimé alors la variable (angle de torsion $C_1C_2C_3C_4$) qui aurait redonné le produit s-trans énergétiquement plus stable.

b) Ethylène (S)

1 longueur $C_1 = C_2$

4 longueurs C-H symétriques et égales :

$C_1 - H_3 = C_1 - H_4 = C_2 - H_5 = C_2 - H_6$

4 angles θ symétriques et égaux :

$\widehat{H_3C_1C_2} = \widehat{H_4C_1C_2} = \widehat{H_5C_2C_1} = \widehat{H_6C_6C_1}$

3 angles ϕ symétriques et égaux :

$\widehat{H_4C_1C_2H_3} = \widehat{H_5C_2C_1H_3} = \widehat{H_6C_2C_1H_3}$

Nous avons réuni dans les tableaux V-2 et V-3 l'ensemble des résultats obtenus après minimisation par les deux méthodes de calcul : paramètres géométriques et énergies correspondantes ; nous avons noté par un astérique la valeur de l'énergie obtenue sans minimisation.

D'après l'examen de ces résultats, on peut conclure, que quelle que soit la méthode utilisée : M.I.N.D.O/2 ou C.N.D.O/2 on observe une modification du même ordre de grandeur des paramètres géométriques, leurs valeurs restant très peu modifiées par rapport aux valeurs expérimentales.

En ce qui concerne la différence entre les valeurs de l'énergie de R (ou S) avant et après l'optimisation, nous constatons qu'elle est toujours plus importante en méthode M.I.N.D.O/2 qu'en méthode C.N.D.O/2 ; dans le tableau 4, nous donnons les écarts obtenus pour les deux molécules R et S.

Méthodes	$C_1 = C_2$ en A°	$C_2 - C_3$ en A°	$\widehat{C_1 C_2 C_3}$ en degrés	$\widehat{C_3 C_2 H_8}$ en degrés	$\widehat{C_2 C_1 H_9}$	C - H	E_{totale} en U.A.
C.N.D.O/2	1.324	1.44	124.027	117.997	124.99	1.11	-32.746 * (-32.732)
M.I.N.D.O /2	1.322	1.46	124.003	117.998	124.99	1.098	-22.311 (-22.246)*

TABLEAU V-2

Paramètres géométriques et valeurs énergétiques du butadiène-cis (R) obtenus après minimisation

* *énergie obtenue avec les paramètres de départ, sans minimisation.*

Méthodes utilisées	$C_1 = C_2$ en A°	C - H en A°	$\widehat{C_1 = C_2 - H}$ en degrés	E_{totale} en U.A.
C.N.D.O/2	1.314	1.11	123.7	- 17.073 (-17.062)*
M.I.N.D.O/2	1.318	1.09	120.0	-11.738 (-11.698) *

TABLEAU V-3

Paramètres géométriques et valeurs énergétiques de l'éthylène (S) obtenues après minimisation

* *énergie obtenue avec les paramètres de départ sans minimisation.*

Produits	Ecart en U.A. M.I.N.D.O/2	Ecart en U.A. C.N.D.O/2
R butadiène-cis	- 0.065	- 0.014
S Ethylène	- 0.040	- 0.011

TABLEAU V-4

Ecarts énergétiques entre la structure expérimentale et la structure minimisée

L'optimisation joue un rôle important et différent pour le calcul des énergies selon les deux méthodes ; mais elle redonne approximativement des géométries comparables à l'expérience. Ainsi à ce stade nous ne pouvons préférer une méthode à l'autre, nous poursuivrons donc notre étude en calculant les deux supermolécules (cas concerté ou non concerté) dans le cadre de ces deux méthodes.

V - 3 MODELES DE SUPERMOLECULES $RS^{\neq}$ PROPOSES DANS LES DEUX MECANISMES DE REACTION CONCERTEE ET NON CONCERTEE

V.3.1 - TENTATIVE DE RECHERCHE DE LA STRUCTURE DE L'INTERMEDIAIRE STABLE (CAS CONCERTE)

Dans le mécanisme de la réaction concertée de Diels Alder entre un diène (R) et un diénophile (S), l'addition se fait par une attaque simultanée entre les deux couples de centres des réactifs (1-1' et 4-2'(C)); il y a alors formation de deux nouvelles liaisons σ_1 et σ_2 , pour donner le produit final de la réaction(E)

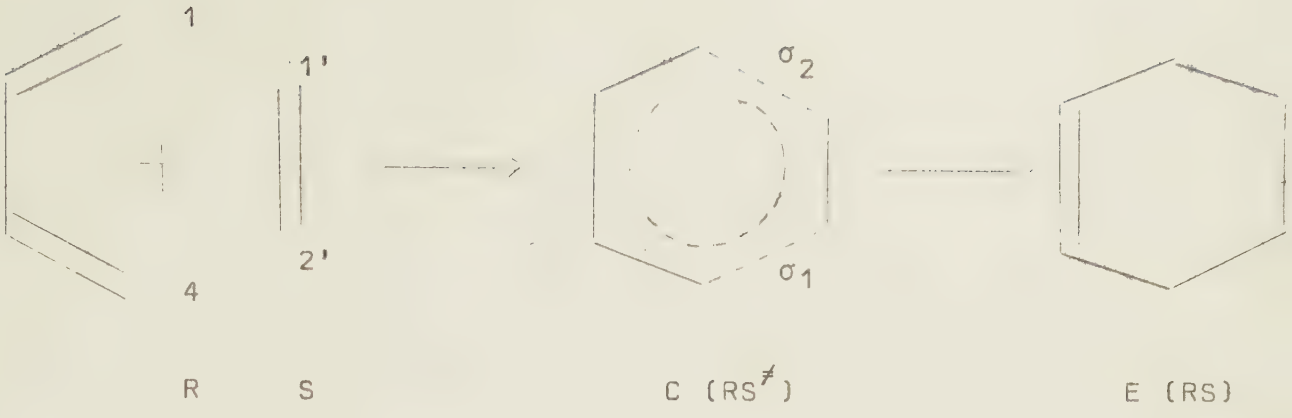


Figure V-4

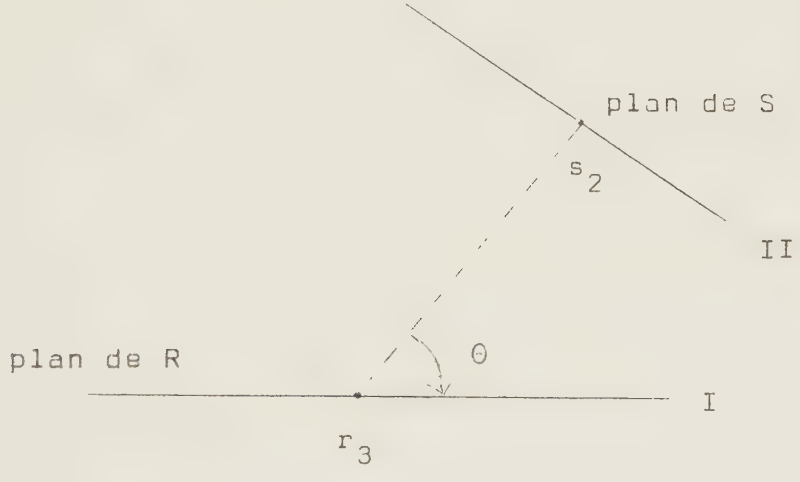
Nous avons déterminé divers types d'approche des deux molécules R et S, et procédé pour chaque conformation à la minimisation de l'énergie du complexe $RS^{\neq}$ en interaction forte, en utilisant les deux méthodes de calcul M.I.N.D.O./2 et C.N.D.O./2.

Nous avons choisi le processus d'approche suivant : les deux réactifs R et S sont entièrement placés dans deux plans non parallèles (Figure V-5). Pour chacun des réactifs nous avons utilisé les données géométriques précédemment optimisées (tableaux 2 et 3).

Soit $r(r_a = r_b)$ la distance entre les atomes $r_1 s_1'$ et $r_4 s_2'$ et Θ l'angle entre le plan de la molécule R(I) et le plan perpendiculaire au plan de la molécule S(II) (Fig. V-5).

A la suite de nombreux calculs effectués dans le cadre des deux méthodes M.I.N.D.O./2 et C.N.D.O./2, pour différentes valeurs de la distance r entre les centres ($r_1 s_1 = r_4 s_2$) comprises entre 1.50 Å et 2.50 Å, et différentes valeurs de Θ comprises entre 50° et 90°, nous avons obtenu les barrières de potentiel minimales pour les valeurs de r et de Θ notées ci-dessous (Tableau V-5).

Approche des deux molécules R et S pour donner le supersystème $RS^{\neq}$



Vue de profil et définition de θ

Figure V-5

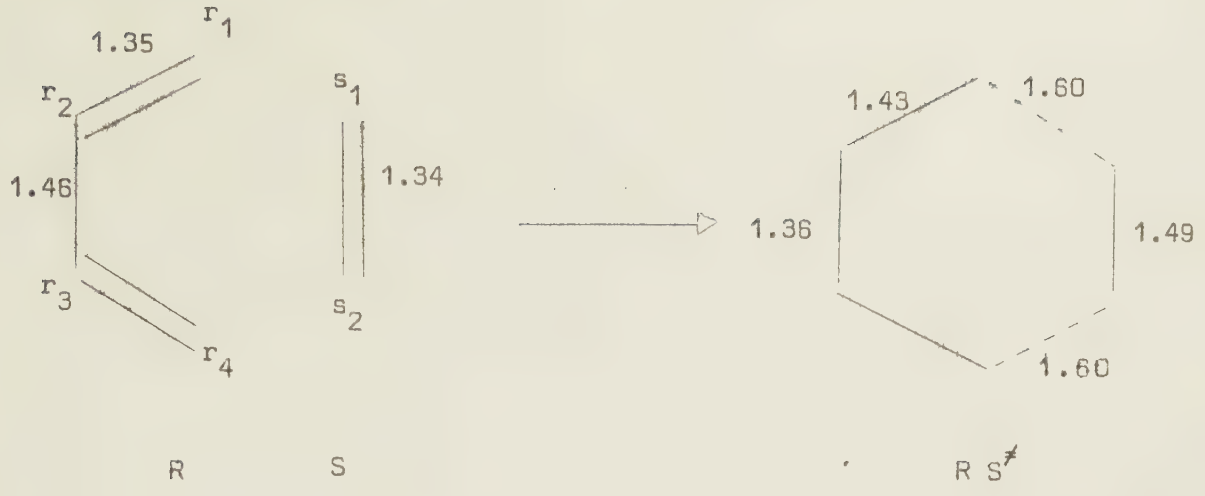
Méthodes employées	r en Angströms	θ en degrés
M.I.N.D.O/2	1,60	58.
C.N.D.O/2	2,20	

TABLEAU V-5

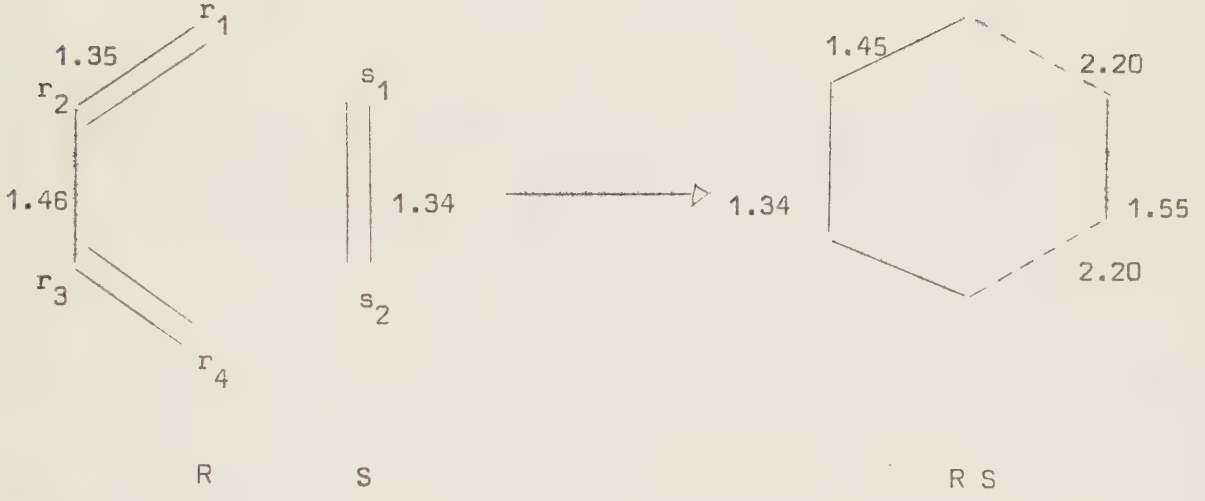
Tout au cours de cette recherche nous avons réajusté la géométrie (longueurs des liaisons, angles de valence) de R et S, les valeurs des longueurs de liaisons obtenues sont rapportées dans la figure V-6 nous avons aussi porté les longueure de liaisons de départ pour les molécules isolées; nous pouvons observer dans la partie butadiénique la modification des double liaisons r_1 r_2 (1.35 $\longrightarrow$ 1.43 (M.I.N.D.O/2) , 1.35 $\longrightarrow$ 1.45 (C.N.D.O/2)), et de la simple liaison r_2 r_3 (1.46 $\longrightarrow$ 1.36 (M.I.N.D.O./2 , 1.46 $\longrightarrow$ 1.34 (C.N.D.O/2)) ; ces résultats indiquent que le réarrangement obtenu dans la partie r_1 r_2 r_3 est proche du cyclohexène.

Nous constatons que le complexe intermédiaire a une structure proche de celle du produit final, ce qui correspond à une réaction exothermique en accord avec l'expérience.

Dans le tableau V-6 sont regroupées les énergies minimales des produits R et S et de la supermolécule $RS^{\neq}$, ainsi que la barrière de potentiel $\Delta\varepsilon$ obtenue selon les deux types de méthodes.



M.I.N.D.O./2



C.N.D.O/2

Figure V-6

Modification des longueurs de liaisons obtenues dans le cadre des méthodes semi-empiriques.

M.I.N.D.O/2 et C.N.D.O/2

Méthode de calcul	E_{Totale} (R) du butadiène-cis en U.A.	E_{Totale} (S) de l'éthylène en U.A.	E_{Totale} (R+S) en U.A.	$E_{Totale}^{RS\neq}$ en U.A.	$\Delta\varepsilon$ Kcal/mol
C.N.D.O/2	- 32.7467	- 17.07309	- 49.81979	- 49.951	- 82
M.I.N.D.O/2	- 22.311	- 11.738	- 34.049	- 33.998	+ 32

TABLEAU V-6

Energie du butadiène-cis, de l'éthylène et de la supermolécule (cas concerté) dans le cadre des deux méthodes de calcul.

DISCUSSION DES RESULTATS

C.N.D.O/2 est une méthode semi empirique qui a été paramétrisée pour reproduire les résultats que donnent les techniques Ab Initio. D'une façon générale, l'emploi de cette méthode s'avère satisfaisant pour traduire des tendances phénoménologiques relatives.

Dans notre étude (recherche de barrière de potentiel $\Delta\varepsilon$) l'utilisation de la méthode C.N.D.O/2 se révèle particulièrement

décevante ; en effet au lieu d'obtenir une barrière de potentiel ($\Delta\varepsilon$) sur le chemin de la réaction R+S, on obtient une stabilisation énergétique par rapport à la somme des énergies des molécules isolées R et S ; ce qui revient à dire que lorsque les molécules R et S se trouvent en présence l'une de l'autre, il y a formation immédiate d'une molécule RS avec un dégagement de chaleur, ce qui est totalement contraire aux résultats expérimentaux ; la réaction de Diels Alder butadiène éthylène s'effectue très difficilement (température élevée).

La méthode M.I.N.D.O/2 a été introduite par Dewar pour reproduire empiriquement des énergies de molécules en accord avec les résultats de mesures expérimentales. Dans notre étude particulière l'emploi de cette méthode nous conduit à un résultat (barrière de potentiel égale à 32 Kcal/mole) de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation (E_a = 27 Kcal/mole).

Il est encore intéressant de noter que cette valeur (32 Kcal/mole) se trouve en bon accord avec celle trouvée par Salem (42 Kcal/mole, erreur relative de 5.10^{-6}); l'erreur relative par rapport à l'expérience étant de 5.10^{-4} pour notre calcul.

On peut remarquer que le passage d'une base S T O 4-31 G[10] à S T O 3-G[11] modifie la valeur énergétique de 2 U.A, soit de l'ordre de 1250 Kcal/mole et que la répercussion sur le calcul de la barrière de potentiel est d'environ 5 Kcal/mole (S T O 4-31 G, $\Delta\varepsilon$ = 42 Kcal/mole ; S T O 3-G $\Delta\varepsilon$= 37 Kcal/mole), ce qui représente la moitié de la différence entre le calcul Ab Initio S T O 4 - 31 G ($\Delta\varepsilon$ = 42 Kcal/mole) et M.I.N.D.O/2 ($\Delta\varepsilon$ = 32 Kcal/mole).

Compte tenu de ces résultats, nous admettrons que les résultats déduits de l'emploi de la méthode M.I.N.D.O/2 sont très

satisfaisants. Ils justifient le choix de cette méthode que nous adoptons désormais.

V.3.2 - TENTATIVE DE RECHERCHE DE LA STRUCTURE DE L'INTERMEDIAIRE STABLE (CAS NON CONCERTE)

Nous avons étudié l'intermédiaire biradicalaire D ($RS^{\neq}$) en considérant R et S en interaction forte. Pour cela nous avons construit un modèle en plaçant R et S dans des plans non parallèles (figure V-9). Les centres r_1 et s_1 sont reliés par une distance r variable comprise entre 1.50 Å et 2.0 Å d'après la distance obtenue par Dewar[6] dans son intermédiaire biradicalaire par un calcul M.I.N.D.O/3.

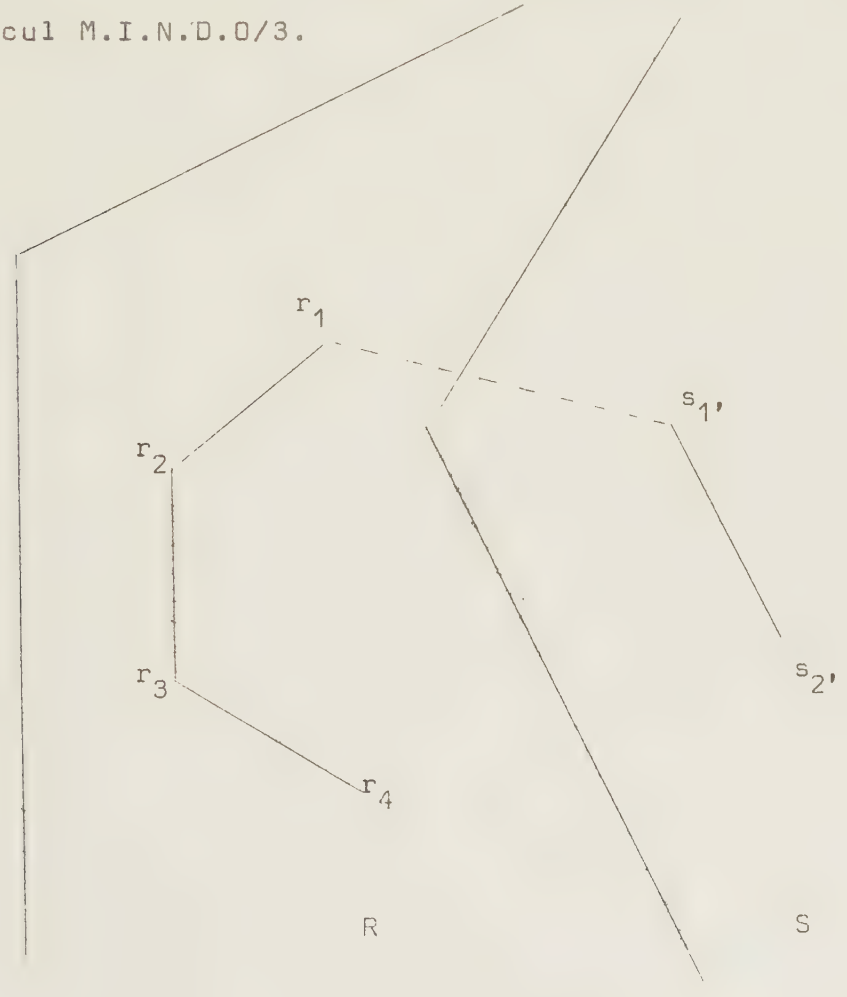


Figure V-9

Représentation du modèle d'approche de supermolécule non concerté.

Le super système doit avoir une énergie minimum tout en respectant le caractère biradicalaire. Comme l'interaction entre les centres des radicaux r_4 et s_2 doit être faible, il faut maintenir un éloignement important entre ces centres et donc l'état de transition est très asymétrique.

Comme pour le modèle concerté, nous avons ici un nombre important de degrés de liberté à ajuster et nous avons dû procéder par étapes successives, en tenant compte au fur et à mesure des modifications à apporter sur les longueurs des liaisons et sur les angles de valence. Nous ne décrirons pas ici ces étapes intermédiaires trop longues.

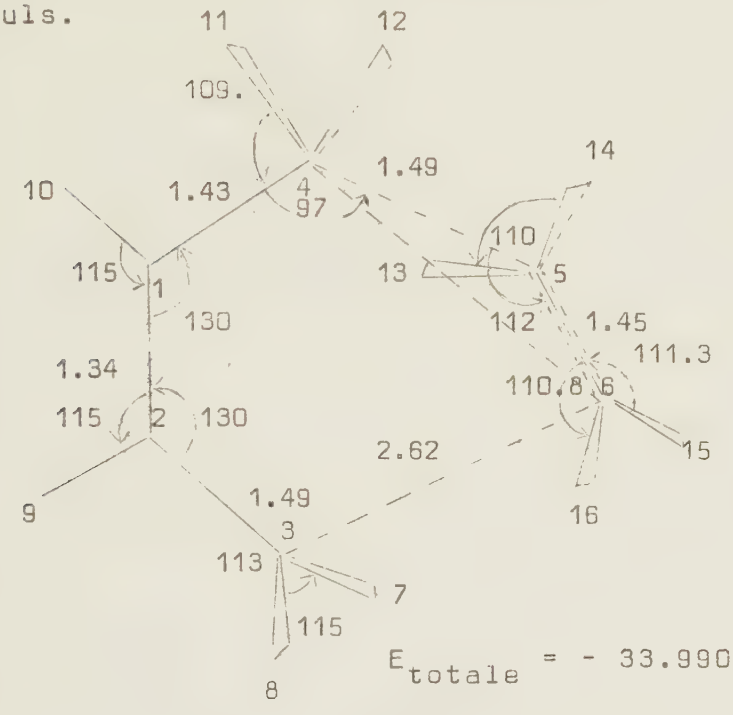
La barrière de potentiel obtenue est de 37 Kcal/mole pour une distance $r_1 s_1$ égale à 1.49 Å. Sur la figure V-10 nous avons reporté la géométrie finale minimisée, l'énergie de la supermolécule et la barrière de potentiel obtenue. Nous avons rassemblé ci-dessous les résultats obtenus dans les deux modes d'approche dans le cadre de la méthode M.I.N.D.O/2 (Tableau V-7)

Energie en u a		R + S	$RS^{\neq}$	$\Delta\varepsilon$	Mode
Butadiène cis R	Ethylène S	en u a	en u a	en kcal/m	d'approche
- 22.31115	- 11.73816	-34.04931	- 33.998	32.	concerté
			- 33.990	37.	non concerté

Comparaison énergétique des mécanismes concerté et non concerté.

Discussion des résultats

Nous donnons dans le tableau V-8 les divers paramètres obtenus distance r_1 s_1, barrière de potentiel $\Delta\varepsilon$ par Dewar et Salem, par comparaison avec ceux que nous avons trouvés lors de nos calculs.



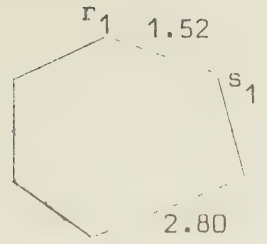
E_{totale} = - 33.990 U.A.

$\Delta\varepsilon$ = 37 Kcal/mole

Figure V-10

Géométrie finale de la supermolécule $RS^{\neq}$ (cas non concerté) (les atomes 7,8,15 et 16 ont des angles Φ respectivement de 119, 241, 202, - 48)

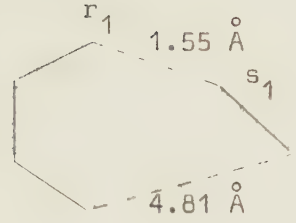
(D)



M.I.N.D.O./3

Asymétrique Dewar

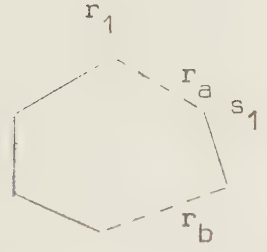
(A)



très asymétrique Salem

(S T O 4-31 G + IC)

(B)

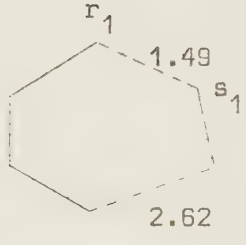


$2.0\text{Å} < r_a r_b < 2.5\text{Å}$

quasi symétrique Salem

(S T O 4-31G + IC)

(D')

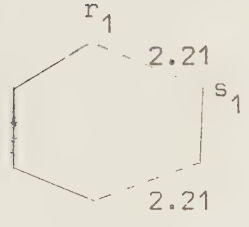


M.I.N.D.O./2

non concerté

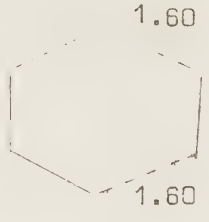
(notre calcul)

(C)



concerté Salem

(S T O 4-31 G + IC)



M.I.N.D.O./2

concerté

(notre calcul)

TABLEAU V-8

Si l'on compare notre résultat avec ceux obtenus par Salem (A,B,C), il semble que le modèle D' auquel nous a conduit l'emploi de la méthode M.I.N.D.O./2 s'apparente plus au modèle quasi symétrique (B), qu'à l'intermédiaire stable très asymétrique (A) obtenu par le même auteur : d'autre part l'emploi de cette même technique nous donne une barrière de potentiel de 37 Kcal/mole, c'est à dire supérieure de 5 Kcal/mole à la barrière de potentiel obtenue pour le modèle C' (cas concerté).

Si nous comparons maintenant notre résultat avec celui obtenu par Dewar (D), on remarque que la géométrie de notre complexe intermédiaire est assez proche de celle trouvée par cet auteur (D). Mais, on peut signaler que cette configuration (D) est au moins aussi différente de celle proposée par Salem pour son modèle asymétrique (A), que la configuration que nous avons trouvée (D').

Il est impossible de dire actuellement quelle est l'origine de ces différences (passage M.I.N.D.O./2 à M.I.N.D.O./3) :

- barrière de potentiel plus élevée 37 Kcal/mole (M.I.N.D.O./2), 28.2 Kcal/mole (M.I.N.D.O./3) (l'énergie expérimentale d'activation est de 27.5 Kcal/mole)

- distance d'approche plus courte entre les deux systèmes R et S (tableau V-8)

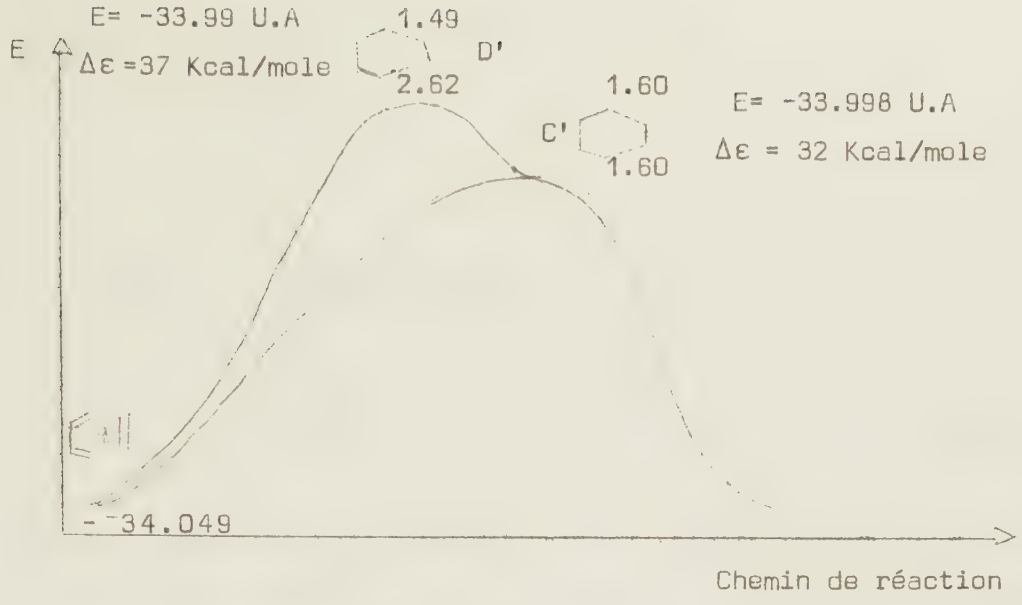


TABLEAU V-8

CONCLUSION

Nous avons maintenant défini deux modèles géométriques de supermolécules résultant d'un mécanisme concerté et d'un mécanisme non concerté pour la réaction éthylène - butadiène. Nous avons retenu la méthode M.I.N.D.O./2 qui calcule une barrière de potentiel contrairement à la méthode C.N.D.O./2; dans la phase ultérieure nous utiliserons ces squelettes $RS^{\neq}$ et la méthode M.I.N.D.O./2 pour traiter la réaction d'addition entre deux produits R et S substitués par les groupements X et X' afin de connaître l'effet de la substitution sur la barrière de potentiel et le mécanisme réactionnel.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE V

1 - R.B. WOODWARD and R. HOFFMANN, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 2946 (1965-*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 781 (1969)

2 - O. KIKUCHI, *Tetrahedron* 27, 2791 (1971)

3 - L.A. BURKE, G. LEROY et M. SANA, *Theo Chim. Acta (Berl)* 40, 313 (1975)

4 - ROWLEY, D. STEINER, H. DIOC, *Farad. Soc.* 10, 198 (1951)

5 - Mc CABE, J.R. ECKERT, C.A. ACC *Chem. Res.* 7, 251 (1974)

6 - M.J.S. DEWAR, A.C. GRIFFIN and S. KIRSCHNER, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6225 (1974)

7 - R.E. TOWNSHEND, G. RAMUNNI, G. SEGAL, W.J. HEHRE, L. SALEM J. Am. Chem. Soc. 98 : 8,2190, (1976)

8 - S.W. BENSON *"Thermochemical Kinetics" Wiley (1968)*

9 - Tables of Interatomic Distances and configuration in molecules and Ions, *The Chemical Society, Burlington House*, W1 (1965)

10 - R. DITCHFIELD, W.J. HEHRE and J.A. POPLE, *J.Chem. Phys.* 54; 724 (1971)

11 - W.J. HEHRE, R.F. STEWART, J.A. POPLE, *J. Chem. Phys.* 51, 2657 (1969)

12 - J.A. POPLE, D.P. SANTRY, G.A. SEGAL, *J. Chem. Phys.* 43,S 129 (1965)

J.A. POPLE, G.A. SEGAL, ibid, 43,S 136 (1965)

13 - The Molecular orbital theory of organic chemistry M. DEWARS Mac. Graw-Hill (1969)

C O N C L U S I O N

En abordant ce travail notre but était d'interpréter théoriquement le mécanisme de la réaction de Diels Alder dans des séries asymétriques de diènes 1 et 2 et de diénophiles, dont les squelettes de base relèvent respectivement du butadiène et de l'éthylène.

L'examen des résultats expérimentaux souligne une différence notable de comportement dans les deux séries diène 1 ou 2, substitués par un groupement fonctionnel X et par zéro, un ou plusieurs méthyles; cette différence est observée tant du point de vue de la constante de vitesse de réaction que de celui de la régiosélectivité.

Nous avons envisagé l'étude du mécanisme de cette réaction de Diels Alder en suivant trois voies différentes :

- Etude des indices statiques caractérisant la structure électronique des réactifs isolés en relation avec la réactivité chimique. Cette analyse nous a permis d'obtenir de bonnes corrélations semi empiriques; en particulier pour l'éthoxy 1 butadiène, nous proposons entre Log K (k constante de vitesse) et les indices statiques des diénophiles $P_{1=2}$ (indice de liaison) et la valeur calculée de Ag (électroaffinité), une excellente corrélation susceptible d'autoriser un choix entre les conformations du groupe X'.

Cette corrélation traduit bien la réaction spécifique des divers groupes fonctionnels X' du diénophile.

Nous avons retrouvé, en accord avec l'expérience, l'influence du site de substitution; celle-ci est invariante, pour un site donné, quelque soit le groupe fonctionnel X' et l'effet de la disubstitution est additif.

- Calcul à l'aide de la théorie des perturbations de l'énergie ΔE d'interaction lointaine.

Lors de l'examen de ce terme (ΔE) vis à vis de la réactivité (Log k), nous avons pu mettre en évidence que dans la série des diènes 1, l'hypothèse d'une réaction liée à un mécanisme non concerté est envisageable et que dans la série des diènes 2 il faudrait faire appel à un mécanisme concerté; ce sont les seules hypothèses qui conduisent à des corrélations E et Log k statistiquement significatives.

- L'utilisation de la théorie des variations a été appliquée dans le cinquième chapitre à l'étude de supermolécules en interaction forte. Nous avons limité notre étude à la réaction butadiène éthylène dans le cadre des méthodes semi empiriques (C.N.D.O./2, M.I.N.D.O./2); une recherche d'un modèle de supermolécule a été effectuée pour les deux types de mécanisme (cas concerté ou non concerté). Nous avons retrouvé en accord avec les travaux de Salem effectués à l'aide des méthodes Ab Initio, l'ordre des réactions, dans le seul cadre de la méthode M.I.N.D.O./2. La méthode C.N.D.O/2 conduit à des puits de potentiel contrairement à ce que l'expérience nous permettait d'attendre.

Nous envisageons ultérieurement d'utiliser ces deux modèles de structure (squelettes de base définis précédemment) ainsi que la méthode M.I.N.D.O/2 pour analyser les barrières de potentiel des composés que nous étudions selon les diverses hypothèses de mécanismes et pour les diverses positions relatives des substituants X et X' (régiosélectivité).

P L A N

- INTRODUCTION

BIBLIOGRAPHIE

- CHAPITRE I - VITESSE DE REACTION. THÉORIE D'EYRING.

INTRODUCTION

I.1 - CHEMIN REACTIONNEL

I.2 - RAPPELS PRELIMINAIRES

I.2.1. EXPRESSION DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE

I.2.2. RELATION ENTRE GRANDEURS MACROSCOPIQUES THERMODYNAMIQUES ΔG, ΔH ET ΔS ET GRANDEURS MICROSCOPIQUES f ET $\Delta\varepsilon$

I.3 - THEORIE D'EYRING DE L'ETAT DE TRANSITION

I.3.1. HYPOTHESE FONDAMENTALE

I.3.2. DEFINITION DE LA CONSTANTE DE VITESSE

I.3.3. LIEN ENTRE GRANDEURS CALCULEES ET MESUREES

BIBLIOGRAPHIE

- CHAPITRE II - REACTION DE DIELS-ALDER. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

II.1 - LA REACTION DE DIELS-ALDER. PROBLEMES POSES.

II.2 - LES MECANISMES DE LA REACTION DE DIELS-ALDER

II.2.1. EXPERIENCE

II.2.2. THEORIE

II.3 - SERIE ETUDIEE. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

II.3.1. PRESENTATION DES DONNEES

II.3.2. ANALYSE DES RESULTATS

a) Régiosélectivité

b) Stéréosélectivité

c) Effet des substituants sur la réactivité

- Substitution sur la chaîne diènique
  - . influence du site de substitution du groupe fonctionnel
  - . influence de l'hétéroatome
  - . influence du méthyle
- Substitution sur la chaîne du diènophile
  - . influence du groupe fonctionnel
  - . influence du méthyle

Conclusion

II.3.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

BIBLIOGRAPHIE

- CHAPITRE III - LES THEORIES QUANTIQUES DE LA REACTION DE DIELS-ALDER

INTRODUCTION

III.1 - APPLICATION DE LA THEORIE DES PERTURBATIONS A LA REACTION DE DIELS-ALDER

III.2 - METHODES UTILISEES

III.2.1. METHODES D'APPROXIMATION π

III.2.2. METHODES COMPTE TENU DE TOUS LES ELECTRONS DE VALENCE

III.3 - METHODES STATISTIQUES

III.4 - CONDITIONS DE CALCUL

BIBLIOGRAPHIE

- CHAPITRE IV - INDICES STATIQUES ET REACTION DE DIELS-ALDER

INTRODUCTION

IV.1 - CORRELATIONS EMPIRIQUES

IV.1.1. INFLUENCE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DU DIENE

a) Haute Orbitale Moléculaire Occupée (HOMO) et potentiel d'ionisation (PI)

b) Effet du méthyle

c) Effet de l'hétéroatome

d) Effet du site de substitution du groupe fonctionnel

IV.1.2. INFLUENCE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DU DIENOPHILE

a) Relation générale
b) Effet du groupe fonctionnel
c) Effet du méthyle

IV.1.3. EFFET D'ENCOMBREMENT STERIQUE DES GROUPEMENTS X,X' ET R DANS LA REACTION D'ADDITION DES DIENES 1 ET 2 SUR L'ACROLEINE.

CONCLUSION

IV.2 - APPLICATION DE LA THEORIE DES PERTURBATIONS : ORBITALES FRONTIERES

IV.2.1. ETAT ACTUEL DE LA QUESTION

a) Régiosélectivité
b) Substitution et réactivité

IV.2.2. RESULTATS OBTENUS

a) Régiosélectivité
b) Energie de perturbation et réactivité

- Corrélations statistiques

. dièNophile variable - diène constant
. diène variable - dièNophile constant

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

- CHAPITRE V - APPLICATION DE LA THEORIE DES VARIATIONS A LA REACTION DE DIELS ALDER

INTRODUCTION

V.1 - ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

V.2 - ETUDE STRUCTURALE DES PRODUITS ENGAGES DANS LA REACTION DE DIELS ALDER : BUTADIENE, ETHYLENE

.../...

V.2.1. STRUCTURE GEOMETRIQUE DES PRODUITS DE DEPART R ET S ENGAGES DANS LA REACTION

a) Butadiène cis (R)

b) Ethylène (S)

V.3 -MODELES DE SUPERMOLECULE $RS^{\neq}$ PROPOSES DANS LES DEUX MECANISMES DE REACTION CONCERTE ET NON CONCERTE

V.3.1. TENTATIVE DE RECHERCHE DE LA STRUCTURE DE L'INTERMEDIAIRE STABLE (cas concerté)

Discussion des résultats

V.3.2. TENTATIVE DE RECHERCHE DE LA STRUCTURE DE L'INTERMEDIAIRE STABLE (cas non concerté)

Discussion des résultats

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE